

Über die Thiolyse von Phosphorhalogeniden

von

GÜNTER HEGNER

1961

Über die Thiolyse von Phosphorhalogeniden

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt
von
Günter Hegner
aus
Neustadt / Donau

November 1961



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max S c h m i d t
2. Prof. Dr.ing. Dr. h.c. Egon W i b e r g
Tag der mündlichen Prüfung: 22. November 1961

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1958 bis April 1961 im Institut für anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Priv. Doz. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Herrn Priv. Doz. Dr. Max S c h m i d t
meinem hochverehrten Lehrer,
danke ich für zahlreiche Anregungen und Ratschläge,
sowie für die in jeder Weise gewährte Unterstützung
der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. ing. Dr. h.c. Egon W i b e r g
danke ich für die grosszügige Gewährung von
Institutsmitteln.

Inhaltsübersicht

=====

	Seite
A. Aufgabenstellung	1
B. Beschreibung der Ergebnisse	2
I. Literatur und Allgemeines	2
II. Thiolyse von SPCl_3 und SPBr_3	4
1. Allgemeines	4
2. Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit H_2S	5
a) Thiolyse von Phosphorthiochlorid mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung	5
b) Umsetzungsversuche von SPCl_3 mit flüssigem Schwefelwasserstoff	6
c) Umsetzung von SPCl_3 mit Hydrogensulfiden	8
3. Thiolyse von Phosphorthiobromid	10
a) Umsetzung von Phosphorthiobromid mit H_2S	10
b) Umsetzung von SPBr_3 mit NaHS	10
4. Thiolyse von Phosphorthiohalogeniden unter Verwendung starker Basen	11
a) Allgemeines	11
b) Ausführung der Versuche in flüssigem H_2S	12
c) Thiolyse von SPBr_3 in ätherischer Lösung unter Verwendung von Triäthylamin	12
5. Umsetzung von Phosphorthiochlorid mit Kaliumäthylxanthogenat	14
a) Allgemeines	14
b) Umsetzung von SPCl_3 mit KSCSO in ätherischer Lösung	15
c) Thiolyse von SPCl_3 mit KSCSO_2H_5 in direkter Einwirkung	15
6. Thiolyse von Phosphoroxychlorid	19
III. Thiolyse der Dichlorphosphorsäure	20
1. Allgemeines	20
2. Thiolyse der Dichlorphosphorsäure	22
a) Umsetzung der Dichlorphosphorsäure mit Schwefelwasserstoff	22
b) Thiolyse der Dichlorphosphorsäure mit Kaliumhydrogensulfid	23
c) Umsetzung der Dichlorphosphorsäure mit Kaliumxanthogenat	24

	Seite
2. Thiolyse des Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylesters	27
a) Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ mit H_2S	28
b) Thiolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ mit KSH	28
c) Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$	30
IV. Thiolyse von Monochlorphosphorsäureestern	32
1. Allgemeines	32
2. Thiolyse des Monochlorphosphorsäureäthylesters mit Äthylxanthogenaten	34
3. Thiolyse des Monochlorphosphorsäureäthylenglykolesters	35
a) Allgemeines	35
b) Thiolyse von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Hydrosulfiden	36
c) Umsetzung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Na_2S	37
d) Umsetzung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Na_2S_4	39
e) Thiolyse von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$	41
V. Darstellung von Tetrathiophosphorsäuretrimethylsilylester	43
1. Allgemeines	43
2. Umsetzung von Ag_3PS_4 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	43
3. Umsetzung von Ag_3PS_4 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$	44
C. Beschreibung der Versuche	45
I. Versuchsbeschreibung	45
II. Darstellung der Ausgangssubstanzen	84
D. Zusammenfassung	87
E. Literaturverzeichnis	91
Lebenslauf	92

A. A u f g a b e s t e l l u n g

=====

Die Phosphorhalogenide PX_5 und PX_3 werden von Wasser in glatter Reaktion zu den entsprechenden Phosphorsäuren hydrolysiert. Die analogen Reaktionen mit Schwefelwasserstoff müßten die Phosphorhalogenide zu den entsprechenden Thiophosphorsäuren thioysieren. Nachdem Versuche gescheitert waren, durch Thiolyse von Phosphorpentachlorid zur Tetrathiophosphorsäure zu gelangen, sollte das Verhalten verschiedener anderer Phosphorhalogenide und Phosphorsäurehalogenide gegenüber Schwefelwasserstoff und seinen Derivaten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht werden. Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Literatur und Allgemeines

Phosphorsäurehalogenide reagieren wie Säurehalogenide allgemein mit Wasser zu den entsprechenden Phosphorsäuren. Analog der Hydrolyse verläuft die Alkoholyse unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu den Säureestern. Vergleichbar mit diesen bekannten Reaktionen, bei denen die P-Cl-gruppe durch die P-OH- oder P-OR-gruppe ersetzt wird, ist die Thiolyse, bei der S-H- oder -S- R an die Stelle des Halogens tritt, wobei R Metalle oder Alkylreste symbolisieren kann.

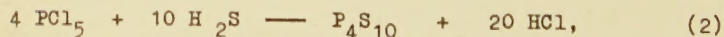
Die Thiolyse der Chlorsulfonsäure, die von M. SCHMIDT und G. TALSKY ¹⁾ im wasserfreien Reaktionsmedium durchgeführt wurde, verläuft analog der Hydrolyse und der Alkoholyse unter Bildung von Thioschwefelsäure und Chlorwasserstoff:



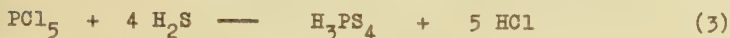
Zur Thiolyse von Phosphorsäurechloriden liegen Berichte von E. BAUDRIMONT ²⁾ und A.W. RALSTON ³⁾ vor. E. BAUDRIMONT leitete die Dämpfe von Phosphorthiochlorid und Schwefelwasserstoff durch ein glühendes Rohr, wobei er Phosphorpentasulfid erhielt.

A.W. RALSTON behandelte Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff und erhielt Phosphorthiochlorid und Phosphortrisulfid. Die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit Schwefelwasserstoff zu Phosphorthiochlorid zeigt, daß Phosphorsäurechloride, bei denen Halogen durch andere Atome und Atomgruppen ersetzt ist, an Reaktionsfähigkeit verlieren, daß also, wie bei A.W. RALSTON beschrieben, trotz eines Überschusses an Schwefelwasserstoff Phosphorthiochlorid nicht vollständig thiolysiert wird.

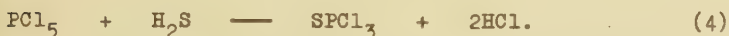
Gewiß spielen die Reaktionsbedingungen bei der Thiolyse von Phosphorhalogenverbindungen eine Rolle. E. BAUDRIMONT bewies es mit der Reaktion



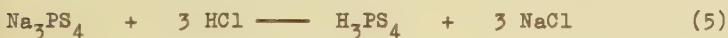
bei der er das Zerfallsprodukt der primär bei der Thiolyse nach



entstandenen Tetrathiosphorsäure erhielt. A.W. RALSTON erreichte bei tiefen Temperaturen zwar keine vollständige Thiolyse, stellte aber das primäre Produkt teilweiser Thiolyse, Phosphorthiochlorid her:



Das Endprodukt der Thiolyse von Phosphorthiochlorid mit Schwefelwasserstoff, die Tetrathiosphorsäure, wurde von M. SCHMIDT und K. RESCH ⁴⁾ durch die Umsetzung ihres Salzes mit Chlorwasserstoff in wasserfreier Lösung dargestellt:



Über die Thiolyse der Phosphorhalogenide Phosphoroxychlorid, Phosphorthiochlorid Dichlorphosphorsäure, Monochlorphosphorsäure und monochlorphosphorige Säure mit Schwefelwasserstoff oder seinen Derivaten, die diese Arbeit zum Ziel hat, kann man zu einer Übersicht über die Reaktionsfähigkeit von Phosphorhalogeniden gegenüber Schwefelwasserstoff gelangen.

II. Thiolyse von Phosphorthiochlorid und Phosphorthiobromid

1. Allgemeines

Die Umsetzung von Phosphorthiochlorid mit Schwefelwasserstoff gelang E. BAUDRIMONT ²⁾. Er leitete die Dämpfe der Ausgangssubstanzen durch ein glühendes Rohr und erhielt als Reaktionsprodukte Phosphorpentasulfid und Chlorwasserstoff. Unter extremen Bedingungen läuft also die Thiolyse von Phosphorthiochlorid ab, allerdings erhält man dabei nicht das primäre Reaktionsprodukt, die Tetrathiosphosphorsäure, sondern deren Zerfallsprodukte Phosphorpentasulfid und Schwefelwasserstoff. Es ist aber nicht anzunehmen, daß 2 Chloratome benachbarter SPCl_3 -Moleküle mit Schwefelwasserstoff unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zur Verknüpfung zweier SPCl_3 -Moleküle reagieren. Vielmehr kann man erwarten, daß primär die Chloratome gegen H-S-Gruppen ausgetauscht werden und die dabei entstehende Thiosäure unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zu Sulfid zerfällt. Um die primären Thiolyseprodukte zu erhalten, muß man Reaktionsbedingungen anwenden, die den Zerfall der Thiosäure ausschließen. Als Möglichkeiten ergeben sich das Arbeiten in flüssigem Schwefelwasserstoff, die Verwendung kalter ätherischer Schwefelwasserstofflösungen und die Anwendung höherer Temperaturen im geschlossenen Rohr. Der Zusatz starker Basen kann durch das Abfangen von Chlorwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch die Thiolyse günstig beeinflussen.

Bei der Verwendung von Alkalihydrosulfiden anstelle von Schwefelwasserstoff müßten die entsprechenden Alkalisalze der Tetrathiosphosphorsäure entstehen. Hierbei kann man die Reaktionsbedingungen etwas härter wählen, weil die Tetrathiosphosphate in der Wärme beständig sind. Um der Gefahr der Hydrolyse zu begegnen, müssen sämtliche Versuche unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Thiolyse von Phosphorhalogeniden bildet schließlich die Umsetzung mit Verbindungen, die S-H-Gruppen enthalten, Thiosäuren oder deren Salze, wie Thiokohlensäure und Xanthogensäure. Die Umsetzung eines Säurechlorids mit Äthylxanthogensäure wird von O.S. WILLCOX ⁵⁾ beschrieben. Der Autor setzte

Acetylchlorid mit Kaliumxanthogenat um und erhielt dabei je nach den Versuchsbedingungen das gemischte Anhydrid, ein gelbes, sehr instabiles Öl, das sich schon bei leichtem Erwärmen zersetzt, oder Xanthogensäureanhydrid. Bei einer Reaktion von Phosphorthiochlorid mit Xanthogensäure im erwarteten Sinne unter Chlorwasserstoffabspaltung und Bildung einer P-S-Verknüpfung sind bei vollständiger Thiolyse Äthylxanthogenphosphorsäure, bei unvollständig verlaufender Thiolyse Äthylxanthogenphosphorsäurechloride als Reaktionsprodukte zu erwarten.

2. Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Schwefelwasserstoff

a) Thiolyse von Phosphorthiochlorid mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung

Zunächst wurde in einem qualitativen Versuch ermittelt, ob bei der Behandlung von Phosphorthiochlorid mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung Chlorwasserstoff abgespalten wird. Zu diesem Zweck wurde Phosphorthiochlorid in Äther gelöst, die Lösung auf -78° abgekühlt und Schwefelwasserstoff eingeleitet (Versuch 1). Nach dreistündigem Einleiten wurde die Kühlfalle in ein Kältebad von -25° gebracht. Bei dieser Temperatur wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Anschließend wurde der Äther in eine trockene Kühlfalle kondensiert. Das Kondensat wurde mit Wasser versetzt, der Äther am Wasserbad abgedampft und die wässrige Lösung auf Cl^- und PO_4^- - Ionen geprüft. Die Probe auf Phosphorsäure fiel negativ aus, bei der Prüfung auf Chloridionen entstand eine leichte Trübung. Die Abwesenheit von Phosphationen in der Lösung bewies, daß bei der Destillation des Äthers aus der Reaktionslösung kein SPCl_3 mitgerissen wurde. Die Anwesenheit von Chloridionen läßt den Schluß zu, daß eine Reaktion zwischen Phosphorthiochlorid und Schwefelwasserstoff stattgefunden hatte. Es bestand aber auch die Möglichkeit, daß Spuren von Feuchtigkeit zu einer Abspaltung von Halogenionen geführt haben. Aus der Untersuchung des Rückstands in der Reaktionsfalle ergab sich, daß das vorgelegte SPCl_3 nahezu vollständig unverändert vorlag. In einem weiteren Versuch (Versuch 2) sollte geprüft werden, ob eine längere Einwirkungsdauer von Schwefelwasserstoff auf SPCl_3 zu einem Erfolg führt. Wie beim vorhergehenden Versuch wurde Phos-

phorthiochlorid in Äther gelöst, in die Lösung 4 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Reaktionsgefäß anschließend über Nacht in einem Kältebad aufbewahrt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung vom größten Teil des Schwefelwasserstoffs befreit, der Äther vom Phosphorthiochlorid abdestilliert und mit Wasser versetzt. Nach dem Vertreiben des Äthers wurde auf Chlorid- und Phosphationen geprüft, wobei beide Proben negativ verliefen.

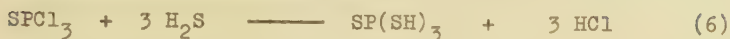
b) Umsetzungsversuche von Phosphorthiochlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff

Die Möglichkeiten, Phosphorthiochlorid mit Schwefelwasserstoff umzusetzen, hatten sich erschöpft, als auch Versuche gescheitert waren, SPCl_3 in ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur zu behandeln. Nun wurde versucht, SPCl_3 durch direktes Einwirken von Schwefelwasserstoff ohne Lösungsmittel zur Reaktion zu bringen.

Zunächst wurde (Versuch 3) auf Phosphortrichlorid in einer Kühlfalle Schwefelwasserstoff aufkondensiert. Nun wurde die Temperatur sehr langsam auf -25° erhöht, wobei der größte Teil des Schwefelwasserstoffs entwich. Ein geringer Teil befand sich jedoch auch bei -25° noch in der Kühlfalle, vermutlich als Lösungsmittel vom SPCl_3 zurückgehalten. Der Schwefelwasserstoff wurde nun bei $+20^\circ$ im Vakuum quantitativ entfernt, das zurückgebliebene Öl nach Hydrolyse und Oxydation analysiert. Das dabei ermittelte Verhältnis von Phosphor zu Schwefel = 1:1 zeigte, daß Phosphorthiochlorid von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen worden war. Da Phosphorthiochlorid mit Schwefelwasserstoff bis zu Temperaturen von -25° keine Verbindung einging, wurden nun Temperaturen angewandt, die über der Zersetzungstemperatur der Tetrathio-phosphorsäure liegen. Die Entstehung der gewünschten Produkte, der Thiophosphorsäuren, war bei diesen Temperaturen zwar nicht mehr zu erwarten, die mögliche Bildung ihrer Zerfallsprodukte konnte jedoch Aufschluß geben über die Temperatur, bei der die Thio-lyse des Phosphorthiochlorids verläuft. Solche Temperaturen konnten bei Reaktionen mit Schwefelwasserstoff ohne Lösungsmittel nur im geschlossenen Rohr erreicht werden.

Bei einer Umsetzung im geschlossenen Rohr konnte der erhöhte

Schwefelwasserstoffdampfdruck der Reaktion



zwar nicht zustatten kommen, da sowohl rechts als auch links des Reaktionspfeiles drei Mol Gas stehen, eine Reaktion also keine Druckverminderung zur Folge hat. Bei diesen Versuchen konnte lediglich die Tatsache zum Ziel führen, daß bei Temperaturen über -65° , dem Siedepunkt des Schwefelwasserstoffs, Phosphorthiochlorid mit Schwefelwasserstoff behandelt werden kann. Wie bereits erwähnt, erzielt man bei der Thiolyse über -25° nicht die erwünschte Tetrathiophosphorsäure, diese würde sofort nach ihrem Entstehen in Phosphorpentasulfid und Schwefelwasserstoff zerfallen:



Dabei entstünden nun aus je 4 Molen Gas 1 Mol Festsubstanz und 6 Mole Gas. In diesem Fall also müßte im geschlossenen Rohr der thermische Zerfall der Säure auch bei Temperaturen über ihrem Zersetzungspunkt verhindert werden, da er jetzt eine Druckerhöhung verursachen würde.

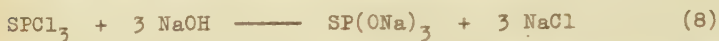
Phosphorthiochlorid wurde in Versuch 4 in ein Bombenrohr gebracht, das Rohr wurde unter Feuchtigkeitsausschluß auf -180° abgekühlt. Dabei erstarrte das Phosphorthiochlorid. Nach dem Einkondensieren von Schwefelwasserstoff wurde das Rohr zugeschmolzen und auf Zimmertemperatur (etwa 25°) erwärmt. Es war nun eine homogene Flüssigkeit entstanden, das Phosphorthiochlorid hatte sich im Schwefelwasserstoff gelöst. Nach 48 Stunden wurde das Rohr wieder in flüssiger Luft abgekühlt und geöffnet. An der Glaswand hatten sich Teilchen einer gelben Substanz abgeschieden. Nach dem Entfernen des Schwefelwasserstoffs wurde die als Rückstand gebliebene Flüssigkeit mit Äther aus dem Rohr gespült und analysiert. Es handelte sich, wie die Analyse ergab, um Phosphorthiochlorid, das sich also auch im geschlossenen Rohr bei 25° nicht mit Schwefelwasserstoff umgesetzt hatte.

Wie die Versuche von E. BAUDRIMONT ²⁾ ergaben, thiolysieren die Dämpfe Phosphorthiochlorid und Schwefelwasserstoff im glühenden Rohr zu Phosphorpentasulfid und Chlorwasserstoff. Nach den Ergebnissen der beschriebenen Versuche ist nicht zu erwarten, daß die Thiolyse von Phosphorthiochlorid schon bei Bedingungen verläuft,

bei denen die Tetrathiosphorsäure beständig ist. Das Phosphor-thiochlorid erwies sich unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen als zu stabil, als daß es von Schwefelwasserstoff zersetzt werden konnte.

c) Umsetzung von Phosphorthiochlorid mit Hydrogensulfiden

M.A. WURTZ ⁶⁾ stellte Natriummonothiophosphat aus Phosphorthiochlorid und wässrigem Natriumhydroxyd dar:



Diese Reaktion verläuft schneller als die Hydrolyse. Über das Verhalten von Phosphorhalogeniden gegen Hydrogensulfide sind in der Literatur keine Hinweise zu finden. Alkalihydrogensulfide haben dem Schwefelwasserstoff gegenüber den Vorteil, reaktionsfähiger zu sein. Ihr Nachteil ist jedoch, daß es für sie außer Wasser und Alkohol kein gutes Lösungsmittel gibt. Da die Salze der Tetrathiosphorsäure in wäßriger Lösung nicht beständig sind, Phosphorthiochlorid andererseits mit Alkoholen spontan unter starker Wärmeentwicklung teilweise Alkoholyse eingeht, konnten Versuche, Phosphorthiochlorid mit Natriumhydrogensulfid umzusetzen, nur als heterogene Reaktionen durchgeführt werden, wollte man mit Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel Temperaturen unter -40° vermeiden.

Um die Löslichkeit von Natriumhydrogensulfid in Schwefelwasserstoff ausnützen zu können, wurden zunächst tiefe Reaktionstemperaturen in Kauf genommen. In einem Versuch (Versuch 5) wurden Phosphorthiochlorid und Natriumhydrogensulfid in einer Kühlfalle auf -78° abgekühlt; nachdem etwa 20 ml Schwefelwasserstoff aufkondensiert waren, wurde der Fallenaufsatz gegen einen Rühraufsatz ausgetauscht und etwa eine Stunde lang mechanisch gerührt. Die Kühlfalle war durch einen Ansatz mit einer Kapillare versehen, die ein allzuschnelles Entweichen des Schwefelwasserstoffs verhinderte und dabei den Druck in der Reaktionsfalle auch nicht zu groß werden ließ. Zur Untersuchung des Reaktionsgemisches wurde der Schwefelwasserstoff durch langsames Auftauen verdampft, schließlich im Vakuum abgezogen. Der Rückstand, ein feuchtes, weißes Pulver, bestand aus den Ausgangssubstanzen Phosphorthiochlorid und Natriumhydrogensulfid.

Nachdem zwischen Phosphorthiochlorid und Natriumhydrogensulfid

bei -70° keine Reaktion erfolgt war, wurde der Versuch bei höherer Temperatur wiederholt. In Ermangelung eines Lösungsmittels für Natriumhydrogensulfid wurde Petroläther als Reaktionsmedium gewählt, dessen Verwendung Versuchstemperaturen bis zu 80° zuließ, (Versuch 6) In einem Zweihalskolben wurde zu einer Lösung von Phosphorthiochlorid in Petroläther Natriumhydrogensulfid eingetragen. Der Kolben wurde mit Rückflußkühler und Rühraufsatz versehen und im Wasserbad auf 80° erwärmt. Durch kräftiges mechanisches Rühren wurde das ungelöste Natriumhydrogensulfid fein in der Lösung verteilt. Nach ungefähr 3 stündigem Rühren wurde der Versuch abgebrochen und der am Boden des Kolbens liegende Niederschlag durch Destillation von der Flüssigkeit befreit. Bei dem Versuch



wurden als Reaktionsprodukte Natriumchlorid und die Zerfallsprodukte der Tetrathiophosphorsäure, Phosphorpentasulfid und Schwefelwasserstoff erwartet. Im festen Rückstand ließen sich jedoch keine Chlorionen nachweisen, die abdestillierte Lösung war klar. Nach einer Umsetzung aber mußte sich in der unlöslichen Substanz Natriumchlorid und das in Petroläther unlösliche Phosphorpentasulfid finden. Der Versuch hatte bewiesen, daß sich Phosphorthiochlorid auch mit Natriumhydrogensulfid nicht umsetzt.

Nun wurde versucht, mit dem reaktionsfähigen Kaliumhydrogensulfid zum Ziel zu gelangen (Versuch 7). Nach einer Vorschrift von W.P. BLOXAM ²⁾ wurde metallisches Kalium in Äther einem mäßigen Schwefelwasserstrom ausgesetzt, bis das gesamte Kalium in Kaliumhydrogensulfid übergeführt war. Unter kräftigem mechanischen Rühren wurde nun bei Zimmertemperatur die äquivalente Menge Phosphorthiochlorid langsam zugetropft. Nun wurde etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad auf 30° erwärmt. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, daß sich Phosphorthiochlorid auch mit Kaliumhydrogensulfid in ätherischer Lösung nicht umsetzt: Nach dem Abfiltrieren von der festen Substanz, die sich als Kaliumhydrogensulfid erwies, wurde das Filtrat durch Destillation in Äther und Phosphorthiochlorid getrennt.

Die Versuche, eine vollständige Thiolyse von Phosphorthiochlorid durchzuführen, hatten also keinen Erfolg. Die Stabilität des Phosphorthiochlorids zeichnete sich schon durch sein Verhalten gegenüber Wasser ab. Überschichtet man nämlich einige ml Phos-

phorthiochlorid in einem Reagensglas mit Wasser, so ist eine Hydrolyse erst nach Tagen zu beobachten. Setzt man den Flüssigkeitsschichten jedoch ein Benetzungsmittel zu, so verläuft die Hydrolyse etwas rascher. Aufgrund dieser Beobachtung konnte man annehmen, daß die Stabilität von Phosphorthiochlorid gegenüber Wasser auf die hohe Oberflächenspannung des Öls zurückzuführen ist. Diese Annahme wurde durch die Tatsache erhärtet, daß die Alkoholyse des Thiochlorids spontan unter großer Wärmeentwicklung verläuft. Phosphorthiochlorid ist in Alkohol löslich und reagiert beim Einbringen in Alkohol auch bei tiefen Temperaturen. Dabei stellte sich allerdings heraus, daß die Abspaltung der Halogenatome unter Bildung von Thiophosphorsäureäthylesters stufenweise verläuft. Will man zum Triäthylester der Thiophosphorsäure gelangen, so muß man Phosphorthiochlorid mehrere Stunden lang mit siedendem Alkohol behandeln, wie A. SCHWARZE⁸⁾ festgestellt hat. Eine Reaktion von Phosphorthiochlorid mit Schwefelwasserstoff in Schwefelwasserstoff oder in Äther als Lösungsmittel konnte nach Verlauf der Alkoholyse eigentlich erwartet werden. Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche lassen sich wohl auf die durch den geringen Dissoziationsgrad des Schwefelwasserstoffs bedingte Reaktionsträgheit zurückführen.

3. Thiolyse von Phosphorthiobromid.

a) Umsetzung von Phosphorthiobromid mit Schwefelwasserstoff.

Die Beständigkeit des Phosphorthiobromids gegenüber Wasser, mit dem es eine stabile Additionsverbindung bildet (Präparat 4), läßt eine Reaktion mit Schwefelwasserstoff nicht erwarten. Versuche in dieser Richtung verliefen ergebnislos: weder in der Kälte (Versuch 8), noch bei $+ 30^{\circ}$ im Bombenrohr (Versuch 9) war eine Umsetzung zu beobachten.

c) Umsetzung von Phosphorthiobromid mit Natriumhydrogensulfid.

Eine Möglichkeit zur Darstellung der Tetrathiophosphorsäure aus Phosphorthiobromid bot sich aber in der Verwendung von Natriumhydrogensulfid anstelle des reaktionsträgeren Schwefelwasserstoffs. Phosphorthiobromid reagiert nämlich im Gegensatz zu Phosphorthiochlorid nicht mit Äthylalkohol. Dagegen bildet es mit Natriumalkoholat Äthylester der Monothiophosphorsäure. Die Löslichkeit des Phosphorthiobromids gestattet also Umsetzungsversuche mit Natriumhydrogensulfid in Äthylalkohol in homogener

Phase.

In einem Versuch (Versuch 10) wurde Phosphorthiobromid mit einer frischbereiteten alkoholischen Natriumhydrogensulfidlösung zwei Stunden lang mechanisch gerührt. Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt. Nach Beendigung des Versuchs wurde die alkoholische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Dabei schied sich der größte Teil des Natriumhydrogensulfids aus, von dem abfiltriert wurde. Nun wurden Alkohol und Äther im Vakuum abgezogen, der Rückstand erwies sich als Gemisch aus Natriumhydrogensulfid und Phosphorthiobromid. Es war also auch in alkoholischer Lösung keine Reaktion zwischen Phosphorthiobromid und Natriumhydrogensulfid erfolgt. Versuche in Schwefelwasserstoff und in Äther als Lösungsmittel erbrachten dasselbe Ergebnis. Die Versuche (Versuch 11 und 12) bestätigten die Beständigkeit der Thiohalogenide gegenüber schwachen basischen Reagentien, wie sie Hydrogensulfide darstellen. Es kann angenommen werden, daß durch die S-P-Bindung die Reaktionsfähigkeit der P-Halogenbindung infolge der geringen Positivierung des Phosphoratoms zu stark herabgesetzt wird, um mit schwach basischen Reagentien noch reagieren zu können. Starke Basen, wie das Hydroxyl - oder das Alkoholation können einen Austausch der Halogenatome erzwingen.

4. Thiolyse von Phosphorhalogeniden unter Verwendung von starken Basen.

a) Allgemeines.

Nach den bisherigen Ausführungen sind Schwefelwasserstoff und Natriumhydrogensulfid zu schwach basisch, um mit Phosphorthiohalogeniden zu den entsprechenden Thiophosphorsäuren zu reagieren. Stärkere Basen entstehen bei der Lösung basischer Amine wie Triäthylamin, Pyridin oder Piperidin in Schwefelwasserstoff. W. PETERS⁹⁾ hat festgestellt, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen von Triäthylamin bei der Temperatur von -70° Triäthylammoniumsulfid entsteht, das bei -45° wieder zerfällt. B.D. STEELE¹⁰⁾ führte Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen basischer Amine in Schwefelwasserstoff durch und konnte dabei recht gute Leitfähigkeiten beobachten, die er darauf zurückführt, daß basische Amine mit Schwefelwasserstoff Salze bilden, die dissoziieren. Die Leitfähigkeit der Lösung steigt dabei mit der Konzentration

des Salzes in Schwefelwasserstoff an. Im Gegensatz dazu leitet eine Lösung von Kaliumhydrogensulfid in Schwefelwasserstoff den elektrischen Strom nicht. Diesen Tatsachen zufolge sollte eine Reaktion zwischen Triäthylammoniumsulfid und Phosphor-thiohalogeniden leichter verlaufen als mit Schwefelwasserstoff oder mit Alkalihydrogensulfiden.

b) Ausführung der Versuche in flüssigem Schwefelwasserstoff.

In einem Versuch wurde auf Triäthylamin bei -78° Schwefelwasserstoff aufkondensiert. Dabei konnte die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet werden, der sich schnell absetzte. Nun wurde in das Reaktionsgemisch Phosphorthiochlorid eingetropft und kräftig gerührt. Nach dem Abziehen von Schwefelwasserstoff und Triäthylammoniumsulfid lag ein trockenes weißes Pulver vor, das Phosphor, Chlor, Schwefel und Stickstoff enthielt (Versuch 13). Phosphor und Schwefel lagen im Verhältnis $P : S = 1 : 1$ vor. Triäthylammoniumsulfid hatte also nicht, wie erwartet, die Chloratome unter Bildung neuer P-S-Bindungen abgespalten. Die als Reaktionsprodukt entstandene weiße Substanz konnte ein Anlagerungsprodukt von Triäthylamin an Phosphorthiochlorid sein. Bei einer Wiederholung des Versuchs (Versuch 14) wurden Triäthylamin und Phosphorthiochlorid im Verhältnis $3 : 1$ eingesetzt, das Ergebnis blieb jedoch das gleiche. Die Analyse ergab das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel zu Stickstoff zu Chlor wie $1:1:3:3$. Bei diesen Versuchen war es nicht möglich, den gesamten Niederschlag zu erfassen, es konnte also nicht geprüft werden, ob sich das eingesetzte Phosphorthiochlorid vollständig mit Triäthylamin umgesetzt hatte. Die Versuche wurden deshalb in ätherischer Lösung wiederholt, wobei es möglich war, nicht umgesetztes Phosphorthiochlorid in der ätherischen Lösung nachzuweisen.

c) Thiolyse von Phosphorthiochlorid in ätherischer Lösung unter Verwendung von Triäthylamin.

In eine ätherische Lösung von Triäthylamin wurde bei -60° Schwefelwasserstoff eingeleitet, anschließend wurde Phosphorthiochlorid eingetragen. Triäthylamin wurde im Verhältnis $3:1$ verwendet.

(Versuch 15). Der Reaktionsverlauf entsprach dem der Versuche, die in Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel durchgeführt worden waren. Es entstand dabei zwar kein Niederschlag, beim Abziehen des Äthers jedoch schied sich ein weißes Produkt ab, das in seiner Zusammensetzung dem Reaktionsprodukt aus den vorhergehenden Versuchen entsprach. Der aus dem Reaktionsgemisch abgezogene Äther enthielt weder Phosphorthiochlorid noch Triäthylamin, die sich also vollständig zu einer Anlagerungsverbindung der Zusammensetzung $\text{SPCl}_3 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ vereinigt haben. Ein entsprechender Versuch mit Phosphorthiobromid (Versuch 16) hatte das gleiche Ergebnis.

War die Verwendung von Triäthylamin bisher vom Gesichtspunkt der Bildung reaktionsfähiger Sulfide betrachtet worden, so wiesen die Versuchsergebnisse auf die Möglichkeit, durch Zugabe von Basen die Halogenabspaltung zu erleichtern unter Bildung von Triäthylammoniumhalogeniden. Beispiele einer derartigen Verwendung sind in der Literatur zahlreich vorhanden. Führt eine Reaktion von Phosphorthiochlorid und drei Molen Triäthylamin zu einer Anlagerungsverbindung, so kann bei der Zugabe von drei weiteren Molen der Base eine Abspaltung von Ammoniumhydrogenhalogeniden angenommen werden. In dieser Richtung durchgeführte Versuche bestätigten diese Annahme. Trägt man in eine ätherische Lösung von Phosphorthiochlorid und Schwefelwasserstoff Triäthylamin ein, so findet auch bei tiefen Temperaturen eine Reaktion statt, in deren Verlauf sich ein festes weißes Produkt abscheidet. (Versuch 17). In einem Versuch wurden für diese Reaktion Phosphorthiochlorid und Triäthylamin im Verhältnis 1:6 eingesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Beendigung des Versuchs bei -40° vom Schwefelwasserstoff befreit, anschließend wurde in einer Umkehrfritte filtriert. Der von der Flüssigkeit abgetrennte Niederschlag wurde mehrmals mit eiskaltem Äther gewaschen. Er war in Wasser sehr leicht löslich. Eine qualitative Untersuchung bestätigte die Abwesenheit von Phosphor und Schwefel. Stickstoff und Chlor lagen im Verhältnis 1:1 vor. Beim Einengen des Filtrats setzte sich aus der Lösung wieder ein Niederschlag ab. Die Analyse dieses in Äther löslichen Niederschlags ergab Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1. Das Produkt, das sehr schmierig war und sich auch im Vakuumexsikkator nicht trocknen ließ, konnte nicht in der gleichen Zusammensetzung reproduziert werden. Zwar blieb das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel konstant (Versuch 18), der Gehalt

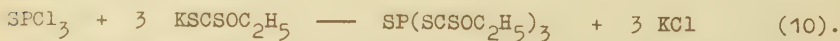
an Triäthylamin und Chlor konnte wegen der Verschiedenheit der Analysenergebnisse jedoch nicht ermittelt werden. Auch die Verwendung von Triäthylamin in größerem Überschuß erbrachte kein eindeutiges Ergebnis. Eine Erhöhung des Triäthylaminzusatzes hatte stets ein Absinken des Halogengehalts der ätherlöslichen Verbindung zur Folge.

Die Anwendung von Triäthylamin hat nach den beschriebenen Versuchsergebnissen wohl eine Abspaltung von Halogen bewirkt, dabei waren jedoch P-N-Bindungen entstanden, die stärker sind als die P-Cl-Bindungen. Zur Bildung einer neuen P-S-Bindung haben die Versuche nicht geführt. Es ist anzunehmen, daß die Ionen Chlorid, Hydrogensulfid und Triäthylammoniumhydrogensulfid von der Triäthylaminbase verdrängt wurden.

4. Umsetzung von Phosphorthiochlorid mit Kaliumäthylxanthogenat.

a) Allgemeines.

Bei Versuchen, das gemischte Anhydrid aus Xanthogensäure und Acetylchlorid herzustellen, machte S. WILLCOX ⁵⁾ die Beobachtung, daß je nach den Versuchsbedingungen das erwartete Anhydrid oder das Xanthogensäureanhydrid Dixanthogen entsteht. Gibt man nämlich Acetylchlorid zu einer gut gekühlten Lösung von Kaliumxanthogenat in viel Äther, so bildet sich das gemischte Anhydrid als ein sehr instabiles Öl, das sich schon bei leichtem Erwärmen zersetzt, nicht aber in einfache Anhydride wie erwartet, sondern in Äthylacetat, Schwefelkohlenstoff und andere Produkte. Wird Kaliumxanthogenat jedoch mit Acetylchlorid mit wenig Lösungsmittel und ohne Kühlung behandelt, so verläuft die Reaktion unter Bildung von Dixanthogen. Da nun nicht anzunehmen ist, daß Äthylxanthogenphosphorsäure und Äthylxanthogenchlorphosphorsäure, die beim Verlauf der Thiolyse von Phosphorthiochlorid mit Xanthogensäure entstehen können, beständiger sind als Xanthogenacetylsäure, müssen die Versuche unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Der bei der Thiolyse von Phosphorthiochlorid mit Äthylxanthogensäure erwarteten Reaktion entspricht die Reaktionsgleichung



Bei unvollständiger Thiolyse unter Abspaltung von nur einem oder zwei Halogenen sind als Reaktionsprodukte Äthylxanthogenmonochlor-

thiophosphorsäure $\text{SPCl}(\text{SCSOC}_2\text{H}_5)_2$ oder Äthylxanthogendichlorthiophosphorsäure $\text{SPCl}_2 \text{SCSOC}_2\text{H}_5$ zu erwarten.

b) Umsetzung von Phosphorthiochlorid mit Kaliumxanthogenat in ätherischer Lösung.

Zunächst wurden Phosphorthiochlorid und Kaliumxanthogenat im Verhältnis 1 : 3 in Äther unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Stunde lang bei 0° mechanisch gerührt. Es entstand dabei eine gelbe Lösung, Reaktionserscheinungen traten nicht auf. Nach dem Abziehen des Äthers lag eine feuchte, hellgelbe Masse vor (Versuch 19), aus der Phosphorthiochlorid abdestilliert werden konnte. Phosphorthiochlorid reagierte also bei 0° in ätherischer Lösung nicht mit Kaliumxanthogenat. In Abänderung der Versuchsbedingungen konnte nun die Wahl des Lösungsmittels anders getroffen oder die Versuchstemperatur erhöht werden. In Anbetracht der Erfahrungen, die S. WILLCOX (s.S. 14) gemacht hatte, wurde die Versuchstemperatur beibehalten und als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff verwendet (Versuch 20). Nachdem aber auch diese Maßnahme zu keinem besseren Ergebnis geführt hatte, wurden die Versuche in Äther (Versuch 21) und in Schwefelkohlenstoff (Versuch 22) bei den Siedepunkten der Lösungsmittel durchgeführt. In der ätherischen Lösung trat bei 34° eine leichte Dunkelfärbung des Reaktionsproduktes auf. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte nach dem Abziehen des Äthers Phosphorthiochlorid unverändert isoliert werden. Starker Geruch nach Schwefelkohlenstoff zeigte die Zersetzung der Thiolyse von Phosphorthiochlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei 40° . Das Reaktionsgemisch wurde im Wasserbad etwa 2 Stunden lang gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Schwefelkohlenstoff entfernt, als Rückstand blieben Phosphorthiochlorid und Kaliumxanthogenat. Bei Temperaturen bis zu 40° war nach den vorhergehenden Versuchen eine Thiolyse von Phosphorthiochlorid mit Xanthogensäure nicht möglich.

c) Thiolyse von SPCl_3 mit KSCSO_3R in direkter Einwirkung.

Wendet man höhere Temperaturen an, so muß man mit der Zersetzung der entstandenen Xanthogenphosphorsäure rechnen. Als Zerfallsprodukte müßten dabei -, die Zersetzung der Xanthogensäure verläuft unter Entstehung von Schwefelkohlenstoff und Thiokohlensäure-diäthylester -, Reaktionsprodukte entstehen an denen man eine primär

erfolgte Thiolyse erkennen kann: Verbindungen mit einem Verhältnis von Phosphor zu Schwefel bei dem der Schwefelanteil größer ist als beim Phosphorthiochlorid. Waren bisher die Reaktionspartner in äquivalenten Mengen im Verhältnis $\text{SPCl}_3 : \text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ wie 3 : 1 eingesetzt worden, so wurde nun in einen großen Überschuß an Phosphorthiochlorid Kaliumxanthogenat eingetragen und das Gemisch vorsichtig erwärmt. Da es sich in diesem Fall um eine heterogene Reaktion handelte, wurde anfangs gerührt (Versuch 23). Als sich bei der Erhöhung der Temperatur bis zum Siedepunkt des Phosphorthiochlorids (122°) keine Reaktionserscheinungen zeigten, wurde das Gemisch am heftigen Sieden gehalten, so daß sich ein Rühren erübrigte. Es entstand nach längerem Erhitzen eine klare, gelbe Lösung (Versuch 24), die beim Erkalten ein festes gelbes Produkt abschied, das sich nach dem Abfiltrieren und gründlichen Auswaschen als Kaliumxanthogenat erwies. Das gelbe Filtrat wurde destilliert, zunächst unter Normaldruck, wobei der größte Teil bei 122° , als Phosphorthiochlorid übergang. Zurück blieben einige Tropfen eines gelben Öls, das sich in Wasser in der Hitze nur langsam zersetzte und Phosphor, Chlor und Schwefel enthielt. Die Menge des erhaltenen Öls war für eine Destillation zu gering, eine quantitative Analyse nicht angebracht, da es sich bei dem Produkt um eine Lösung von Schwefel in einem Zersetzungsprodukt des Phosphorthiochlorids handeln konnte. In den folgenden Ansätzen wurde, um die Ausbeute zu erhöhen, Kaliumxanthogenat mit dem etwa 50-fachen Überschuß zunächst 2 dann 3 bis 4 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim ersten Ansatz (Versuch 25) entstand eine dunkelbraune, trübe Flüssigkeit, die beim Abkühlen ein festes Produkt abschied, von dem abfiltriert wurde. Die feste Substanz wurde nach dem Trocknen mit Alkohol extrahiert. Der Rückstand der Extraktion erwies sich als Zersetzungsprodukt des Phosphorthiochlorids, die Masse enthielt Phosphor und Chlor, aber keinen Schwefel. Die in Alkohol gelöste Substanz, eine zähe, braune Masse, ließ sich nur schlecht trocknen. Sie enthielt Phosphor, Chlor und Schwefel. Die quantitative Analyse ergab das Verhältnis $\text{P:S:Cl} = 1 : 1,8 : 2,4$ bei einem Prozentgehalt 8,3% Phosphor, 16% Schwefel und 23,6% Chlor.

Das Filtrat aus dem Reaktionsprodukt wurde, zunächst unter Normaldruck, dann im Ölpumpenvakuum destilliert. Zunächst ging bei 122° Phosphorthiochlorid über. Im Hochvakuum ließen sich bei 3 Torr 2 Fraktionen erkennen, deren erste zwischen 20° und 60° , die zweite

bei 120° bis 125° übergang. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bildete sich im Kolben eine zähe, nach dem Abkühlen glasige braune Masse, ein Zersetzungsprodukt des Filtrats. Die Refraktion der Destillate ergab bei der niedrigsiedenden Fraktion durch das Übergehen von Phosphorthiochlorid bei Zimmertemperatur im Hochvakuum als Vorlauf einen Siedepunkt von $kp_3 = 60^\circ$. Bei der höhersiedenden Fraktion ergab sich ein Siedepunkt von $kp_3 = 120^\circ$ bis 123°. Die Destillate waren gelbe, übelriechende Flüssigkeiten, die mit konz. Salpetersäure unter starkem Erwärmen und heftiger NO-Entwicklung reagierten. Zur Analyse wurden die Substanzen in der Bombe mit Natriumperoxyd aufgeschlossen. Die Analysenergebnisse erbrachten für die Substanz mit dem Siedepunkt $60^\circ/_{3mm}$ 15,5 % Phosphor, 28% Schwefel und 28,4 % Chlor bei dem Verhältnis $P : S : Cl = 1 : 1,73 : 1,6$.

Für das Öl mit dem Siedepunkt $120^\circ/_{3mm}$: 10 % Phosphor, 43,5 % Schwefel und 17 % Chlor, sowie das Verhältnis $P : S : Cl = 1 : 4 : 1,5$.

Die Analysenergebnisse zeigen, daß eine Umsetzung zwischen Phosphorthiochlorid und Kaliumxanthogenat stattgefunden hatte. Bei einem vollständigen Ablauf der Thiolyse nach der Reaktionsgleichung



müßte das Verhältnis $P : S = 1 : 7$ sein, Chlor dürfte im flüssigen Reaktionsprodukt nicht enthalten sein.

Wird die Reaktionsfähigkeit der P-Cl-Bindung im Phosphorthiochlorid durch die S-P-Bindung schon stark beeinträchtigt, so ist zu erwarten, daß der Ersatz eines Halogens durch die Gruppe $-SCSOC_2H_5$ die Reaktionsfähigkeit der verbleibenden P-Cl-Bindungen noch mehr vermindert. Bei einer stufenweise verlaufenden Thiolyse sind die Zwischenstufen $SPCl_2SCSOC_2H_5$ und $SPCl(SCSOC_2H_5)_2$ möglich, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen das Endprodukt der Thiolyse darstellen können. Um solche Verbindungen scheint es sich bei den Reaktionsprodukten aus dem letzten Versuch zu handeln. Da nun das Verhältnis in dem Phosphor und Schwefel zueinander vorliegen für die 3 theoretisch möglichen Verbindungen feststehen und für Äthylxanthogenphosphorsäure 1:7, Äthylxanthogenmonochlorthiophosphorsäure 1:5 und Äthylxanthogendichlorthiophosphorsäure 1:3 betragen, das Analysenergebnis der gefundenen Substanzen aber Verhältniswerte von P:S wie 1:1,73 und 1:1,4 ergab, ist anzunehmen, daß es sich bei den gelben Ölen um Gemische der Thiolyseprodukte

handelt. Der Ansatz des nächsten Versuchs (Versuch 26) war eine Wiederholung des Versuchs 24, die Reaktionsdauer wurde auf 3 Stunden verlängert. Die festen Reaktionsprodukte waren die gleichen wie die im Versuch beschrieben: ein Zersetzungsprodukt von Phosphorthiochlorid, in dem Kalium nachgewiesen werden konnte, ein Gemisch also aus Kondensationsprodukten des Phosphorthiochlorids und bei der Reaktion entstandenem Kaliumchlorid. Außerdem eine alkohollösliche braune Masse mit schwankenden Werten der Bestandteile Phosphor Schwefel und Chlor. Die beiden festen Reaktionsprodukte wurden nicht näher untersucht, da es sich offensichtlich um ein Gemisch von Zersetzungsprodukten handelte. Bei der Destillation des entstandenen Öls konnte nach mehrmaligem Fraktionieren nur mehr die bei 120° übergehende Flüssigkeit erhalten werden. Eine Fraktion, die bei 30° - 70° übergang, konnte nach mehrmaligem Rektifizieren in Phosphorthiochlorid - als Verunreinigung - und in das bei 120° siedende Öl getrennt werden. Das Analyseergebnis entsprach dem aus dem vorhergehenden Versuch. Das Verhältnis $P : S : Cl = 1 : 4 : 1,5$ und die Prozentzahlen 9,8% Phosphor 43,2 % Schwefel und 15,2 % Chlor deuten auf ein Gemisch aus je 50% Äthylxanthogenphosphorsäuremonochlorid und Äthylxanthogenthio-phosphorsäuredichlorid hin, bei dem die Atome Phosphor, Schwefel und Chlor im Verhältnis $1 : 4 : 1,5$ vorliegen, das ein Gehalt an 19,4% Phosphor, 43,1% Schwefel und 16,8% Chlor aufweist. Wegen der geringen Ausbeute an Thiolyseprodukten war die Trennung der beiden Reaktionsprodukte auf dem Wege der Destillation nicht möglich. Es ist anzunehmen, daß die Siedepunkte der Substanzen $SPCl(SCSOC_2H_5)_2$ und $SPCl_2SCSOC_2H_5$ so nahe beieinander liegen, daß eine Trennung durch mehrfache Destillation möglich ist. Zu diesem Verfahren sind aber große Substanzmengen erforderlich.

Entstehen bei einer Reaktion zwei verschiedene Reaktionsprodukte, deren eines die Vorstufe der zweiten Substanz darstellt, so ist anzunehmen, daß bei längerer Reaktionsdauer nur mehr das Endprodukt vorliegt. Werden beim Phosphorthiochlorid zwei P-Cl-Bindungen durch P-SCSOC₂H₅ ersetzt und liegt neben dem dabei entstandenen $SPCl(SCSOC_2H_5)_2$, noch $SPCl_2SCSOC_2H_5$ vor, so müßte dieses bei längerer Reaktionsdauer unter Abspaltung eines Chloratoms weiterreagieren zu der entsprechenden Monochlorverbindung. Dieser Überlegung wurde in zwei weiteren Versuchen Rechnung getragen, bei denen die Versuchsdauer 6 (Versuch 27) und 8 (Versuch 28) Stunden betrug. Die Reaktionsprodukte unterschieden sich von denen des Versuchs 26

lediglich durch eine größere Menge an festem Reaktionsprodukt, an Zersetzungsprodukt also.

Bei den Versuchen, Phosphorthiochlorid mit Kaliumxanthogenat umzusetzen, gelang es nicht, die 3 Chloratome durch die Gruppe $-SCSOC_2H_5$ zu ersetzen. Offensichtlich wird das Molekül $SPCl_3$ durch jede weitere P-S-Bindung Reaktionsträger und der Thiolyse unzugänglicher, so daß bei den Versuchen ein Gemisch aus Äthylxanthogendichlorthiophosphorsäure und Äthylxanthogenchlorthiophosphorsäure erhalten wurde. Eine Übersicht über die theoretisch möglichen Thiolyseprodukte und der erhaltenen Substanz:

Xanthogenthioosphorsäure	Phosphor	Schwefel	Chlor
P : S = 1 : 7	7,2	52,5	
Xanthogenmonochlorthiophosphorsäure	9,0	46,8	10,3
Xanthogendichlorthiophosphorsäure	12,1	37,6	27,7
Gemisch auf 2 und 3	10,4	42,8	17,8
Analysenmittelwert	10,1	43,3	16,7

Diese Zusammenstellung zeigt, daß es sich bei dem erhaltenen Reaktionsprodukt um ein Gemisch aus $SPCl(SCSOC_2H_5)_2$ und $SPCl_2SCSOC_2H_5$ handelt.

5. Thiolyse von Phosphor oxychlorid.

Die Reaktionsträgheit des Phosphorthiochlorides wurde auf die geringe Elektronegativität des Schwefels zurückgeführt. J.KETELAAR¹¹⁾ untersuchte die Hydrolyse von Phosphorsäureestern und Thiophosphorsäureestern und fand, daß der Anteil der Phosphorsäureester an der Hydrolyse wesentlich größer ist als der der Thiophosphorsäureester. Ketelaar führte diese Ergebnisse auf die Tatsache zurück, daß der weniger elektronegative Schwefel eine geringere Positivierung des Phosphoratoms zur Folge hat, die den Angriff eines Kations erschwert. Da nun die Thiophosphorhalogenids $SPCl_3$ und $SPBr_3$ weder mit Schwefelwasserstoff noch mit Alkalihydrogensulfid eine Thiolyse eingingen, Phosphorthiochlorid mit Kaliumxanthogenat nur unter teilweiser Halogenabspaltung reagierte, war zu prüfen, inwieweit Phosphoroxychlorid einer Thiolyse zugänglich ist.

Zunächst wurde (Versuch 29) Phosphoroxychlorid mit Schwefelwasserstoff behandelt, aber weder das Aufkondensieren von H_2S bei -65° noch das Einleiten von H_2S bei höheren Temperaturen, noch die An-

wendung einer ätherischen H_2S -Lösung führte zu einem Erfolg. Mit Natriumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung (Versuch 30) setzte eine stürmische Reaktion ein, in deren Verlauf Phosphorsäuretriäthylester entstand, eine Thiolyse fand nicht statt. In einer Aufschlammung von KSH in Äther entstand nach einstündigem Rühren bei 30° Kalium trithiophosphat (Versuch 31). Die schon beschriebene Substanz ist an der Luft zersetzlich und riecht stark nach Schwefelwasserstoff. Die in mehreren Wiederholungen des Versuchs hergestellten Substanzen wiesen ein Verhältnis von Phosphor zu Schwefel wie 1 : 2,5 auf, das berechnete Verhältnis liegt bei $\text{P} : \text{S} = 1 : 3$. Die Analysenergebnisse erbrachten einen Durchschnitt von 12% Phosphor, und 34,5% Schwefel. Die berechneten Werte: 11,6% Phosphor und 37% Schwefel.

Wie das Ergebnis des letzten Versuchs zeigt, ist der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen Phosphorthiochlorid und Phosphoroxychlorid an den Reaktionen mit Kaliumhydrogensulfid zu erkennen. Phosphorthiochlorid reagierte, mit KSH wie OPCl_3 behandelt, (Versuch 22) nicht, es blieb unverändert in der ätherischen Lösung. Ein weiterer Vergleich bietet sich bei der Reaktion von Phosphoroxychlorid und Phosphorthiochlorid mit Kaliumxanthogenat. Während Phosphorthiochlorid, in großem Überschuß verwendet, nach mehrstündigem Erhitzen mit Kaliumxanthogenat in sehr geringer Ausbeute ein Gemisch aus Äthylxanthogenchlorphosphorsäuren bildet, reagiert Phosphoroxychlorid, wie M. RICHTER¹²⁾ beschrieb, in Schwefelkohlenstoff bei $40 - 45^\circ$ nach mehrstündigem Erhitzen zu Xanthogenphosphorsäure. Von der Temperaturdifferenz der bei SPCl_3 und OPCl_3 durchgeführten Versuche ganz abgesehen reagiert Phosphoroxychlorid unter Abspaltung der 3 Chloratome, Phosphorthiochlorid unter Abspaltung von nur 2 Chloratomen. Trotz des großen Überschusses an SPCl_3 lag bei dieser Reaktion noch unverändertes Kaliumxanthogenat im Reaktionsgefäß vor.

III. Thiolyse von Dichlorphosphorsäure und Dichlorphosphorsäure-trimethylsilylester.

1. Allgemeines.

Überblickt man die Ergebnisse der Versuche zur Thiolyse von den Phosphortrihalogeniden, so fällt die Reaktionsträgheit gegenüber Schwefelwasserstoff auf. Bei Phosphorthiochlorid galt als Grund

für seine Beständigkeit der Einfluß des wenig elektronegativen Schwefels. Diese Erklärung leuchtet ein, wenn das Phosphorthiochlorid Partnern gegenüber wie Schwefelwasserstoff und Kaliumhydrogensulfid beständig blieb. Die Beständigkeit Wasser gegenüber aber muß auf andere Ursachen zurückgeführt werden, zumal eine Hydrolyse auch bei längerem Erhitzen nicht erfolgt. Eine Erklärung dafür findet sich in der teilweise verlaufenden Alkoholyse: der hydrophobe Charakter des Phosphorthiochlorids läßt eine Benetzung nicht in dem Maße zu, daß eine Hydrolyse erfolgen könnte. Die Alkoholyse verläuft heftig unter starkem Erwärmen und Chlorwasserstoffentwicklung, jedoch nicht vollständig. Nach Arbeiten von A. SCHWARZE⁸⁾ entstehen beim Behandeln von Phosphorthiochlorid mit Phenol bei Zimmertemperatur durch Abspaltung von einem oder zwei Mol Chlorwasserstoff je Mol SPCl_3 Mono- oder Dichlorthiophosphorsäurephenylester. Die vollständige Alkoholyse verläuft erst bei mehrstündigem Kochen.

Phosphoroxychlorid reagiert mit Wasser spontan unter Bildung von Orthophosphorsäure. Die Alkoholyse des Phosphoroxychlorids verläuft in der Kälte vollständig. W. AUTHENRIED und O. HILDEBRAND¹³⁾ stellten durch Schütteln von POCl_3 mit Phenol in der Kälte Phosphorsäuretriphenylester dar. Reagiert Phosphoroxychlorid gegenüber Wasser und Alkohol mit der Heftigkeit eines Säurechlorids, so ist sein Verhalten gegenüber Kaliumhydrogensulfid, Kaliumxanthogenat und besonders gegenüber Schwefelwasserstoff reaktionsträge. Daß man, um Xanthogenphosphorsäure zu erhalten, mehrere Stunden lang auf $40-45^\circ$ erwärmen muß, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Halogenatome stufenweise abgespalten werden. Die Reaktion verläuft nach dem Ersatz von einem und besonders von zwei P-Cl-Bindungen durch P-S-Bindungen langsamer, ohne freilich, wie bei der Reaktion von Phosphorthiochlorid mit Kaliumxanthogenat, stehen zu bleiben.

Eine Verbindung, die in ihrer Reaktionsweise dem Phosphoroxychlorid ähnlich ist, ist die Dichlorphosphorsäure. Bei ihr ist ein Halogen durch die Oxygruppe ersetzt. Bei Reaktionen, die unter Bildung neuer P-S-Bindungen verlaufen, kann bei stufenweisem Ersatz von Halogen durch Schwefel nur eine P-S-Bindung den Ablauf der vollständigen Thiolyse hemmen. Man kann also erwarten, daß Dichlorphosphorsäure sowohl mit KSH als auch mit KSCOC_2H_5 unter Abspaltung von KCl und unter Bildung von P-S-Bindungen thiolysiert.

Die erwarteten Reaktionsprodukte, die schon beschriebene Dithiophosphorsäure und die bisher noch nicht dargestellte Dioxanthogenphosphorsäure sollten unter geeigneten Bedingungen beständig sein. Einige Anhaltspunkte über die Reaktionsweise der Dichlorphosphorsäure gibt eine Arbeit von H. GRUNZE¹⁴⁾, nach der HOPOCl_2 erst über -30° mit Wasser zu Orthophosphorsäure reagiert und bei Temperaturen über 50° mit Alkoholen unter Chlorwasserstoffabspaltung zu Phosphorsäureestern alkoholysiert wird.

1. Thiolyse der Dichlorphosphorsäure.

a) Umsetzung von Dichlorphosphorsäure mit Schwefelwasserstoff.

Bei den bisherigen Versuchen wurde Schwefelwasserstoff bei $-60-70^\circ$ in die ätherische Lösung des Phosphorhalogenids kondensiert, das Reaktionsgefäß wurde dann langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Eine Thiolyse hat bei diesen Versuchen nicht stattgefunden. Es ist nicht anzunehmen, daß die Dichlorphosphorsäure bei Temperaturen unter -60° thiolsieren würde, deshalb wurde auf tiefe Temperaturen verzichtet. Das erwartete Reaktionsprodukt, Monochlorthiophosphorsäure oder Dichlorthiophosphorsäure würde aber bei höherer Temperatur nicht beständig sein, deshalb wurde zunächst (Versuch 32) in eine ätherische Lösung von HOPOCl_2 bei -20° Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die bei der Reaktion entweichenden Gase wurden über NaOH aufgefangen, dieser Auffanglösung wurden während des Versuchs Proben entnommen und auf Chloridionen untersucht. Eine stattgefundene Umsetzung konnte dadurch sofort erkannt werden und es bestand keine Gefahr, eine etwa entstandene Thiophosphorsäure durch Erwärmen wieder zu zerstören. Während des Einleitens von H_2S wurde nun das Reaktionsgemisch im Laufe von etwa 4 Stunden von -20° auf 30° erwärmt. Die Auffanglösung enthielt erst nach längerem Erhitzen Chlorionen, allerdings auch Phosphationen. Bei 30° waren also mit dem entweichenden Schwefelwasserstoff Spuren von Äther und HOPOCl_2 mitgerissen worden. Das Reaktionsgemisch wurde nun bei -30° an der Wasserstrahlpumpe von Äther und Schwefelwasserstoff befreit, der Rückstand wurde analysiert. Das Produkt enthielt Phosphor, Chlor und Schwefel im Verhältnis 1 : 2 : 0,1, es lag also unveränderte Dichlorphosphorsäure vor, durch Schwefel verunreinigt.

Um die Versuchstemperatur erhöhen zu können wurde nun (Versuch 33) Hexamethylsiloxan als Lösungsmittel verwendet. Es wurde dabei,

wie im vorhergehenden Versuch bei tiefer Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann die Temperatur im H_2S -Strom langsam bis auf $+20^\circ$ erhöht. Bei der Untersuchung des Reaktionsgemisches wurde nach dem Abziehen des Schwefelwasserstoffs die Lösung mit konz. HNO_3 oxydiert und analysiert. Das Ergebnis war wie im vorhergehenden Versuch $\text{P} : \text{Cl} = 1 : 2$ mit wenig Schwefel als Verunreinigung. Die Dichlorphosphorsäure reagierte also mit Schwefelwasserstoff ebensowenig wie das Phosphorthiochlorid.

b) Thiolyse der Dichlorphosphorsäure mit Kaliumhydrogensulfid.

Nun wurden Versuche durchgeführt, um die Thiolyse mit KSH zu erreichen. In Anbetracht der Alkoholyse des Phosphoroxychlorids, beim Versuch, es mit alkoholischen KSH umzusetzen, wurde auf eine Durchführung des Versuchs in homogener Reaktion verzichtet. In eine Aufschlammung von Kaliumhydrogensulfid in Äther - hergestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff auf metallisches Kalium in Äther - wurde Dichlorphosphorsäure eingetropft (Versuch 34). Unter mechanischem Rühren bei Zimmertemperatur erwärmte sich das Gemisch unter Gasentwicklung. Es war zu beobachten, wie sich weiße Flocken bildeten, die sich rasch absetzten. Bei diesem Versuch war eine Chlorwasserstoffentwicklung nicht zu erwarten, vielmehr sollte das bei der Thiolyse abgespaltene Chloridion als Kaliumchlorid aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden werden. Bei der Untersuchung des Reaktionsprodukts konnte nur ein Gemisch, bestehend Kaliumhydrogensulfid und Dichlorphosphorsäure festgestellt werden. Das mit Äther ausgewaschene feste Produkt wurde analysiert. Phosphor und Chlor lagen im Verhältnis $1 : 2$ vor. Aus Schwefelanalysen, die als Ergebnis das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel $= 1 : 1,2$ hatte, konnte nicht der Schluß gezogen werden, es hätte eine Thiolyse stattgefunden. Das Reaktionsgemisch ließ vielmehr vermuten, daß aus der Dichlorphosphorsäure und Kaliumhydrogensulfid Dichlorkaliumphosphat und Schwefelwasserstoff entstanden war, der bei der Reaktion entwich:



In einem weiteren Versuch wurde nun Dichlorphosphorsäure mit KSH nicht wie im vorhergehenden Versuch im Verhältnis $1 : 2$, sondern im Verhältnis $1 : 1$ umgesetzt. Bei einer Neutralisation der Dichlorphosphorsäure mußte nun das gesamte Kaliumhydrogensulfid verbraucht werden. In Versuch 35 wurden KSH und OPOHCl_2 in Äther

mechanisch gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Nach dem Abziehen des Äthers wurde die zurückbleibende Substanz mehrmals mit eiskaltem Äther gewaschen und getrocknet. Die Substanz rauchte stark an der Luft, wobei sie rasch feucht wurde. Zur Analyse wurden 3 frisch hergestellte Proben verwendet. Das Ergebnis bestätigte die Annahme, daß die starke Säure HOPOCl_2 den Schwefelwasserstoff aus seinem Salz austreibt: gefunden wurden 18% Phosphor und 39% Chlor. Der berechnete Prozentanteil beträgt für Phosphor 17,9 für Chlor 41%. Ein weiterer Versuch (Versuch 36) bestätigte dieses Ergebnis.

In der Absicht, die Halogenatome der Dichlorphosphorsäure durch Thiolyse mit Kaliumhydrogensulfid abzuspalten, waren HOPOCl_3 und KSH im Verhältnis 1 : 2 verwendet worden, im Verhältnis 1 : 1 eingesetzt, sollte die Neutralisation der Dichlorphosphorsäure bestätigt werden. Nun wurde noch versucht, das Kaliumsalz der Dichlorphosphorsäure mit KSH umzusetzen. Dazu wurde HOPOCl_2 mit KSH im Verhältnis 1 : 3 in Äther behandelt, der bei der Neutralisation freiwerdende Schwefelwasserstoff konnte die Reaktion nicht beeinträchtigen. In einem Versuch (Versuch 37) wurde HOPOCl_2 in eine Aufschlämmung von KSH in Äther eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde bei 30° am Rückflußkühler 3 Stunden lang mechanisch gerührt. Nach dem Abkühlen wurden Äther und Schwefelwasserstoff abgezogen, das weiße Reaktionsprodukt mit kaltem Äther mehrmals gewaschen und getrocknet. Eine Probe der weißen Substanz wurde mit Alkohol geschüttelt, um das nichtumgesetzte KSH zu lösen. Dabei erwärmte sich die Substanz unter leichter HCl -Entwicklung: in dem Gemisch befand sich noch Phosphorsäuredichlorid, das mit Alkohol reagierte. Das weiße Reaktionsgemisch bestand also aus Dichlorkaliumphosphat und Kaliumhydrogensulfid, die auch bei mehrstündigem Erwärmen in Äther nicht miteinander reagiert hatten. Verwendet man anstelle des unlöslichen Kaliumsalzes einen ätherlöslichen Ester, so ist eine Thiolyse wahrscheinlicher.

c) Umsetzung von Dichlorphosphorsäure mit Kaliumxanthogenat.

Die Thiolyseversuche mit der Dichlorphosphorsäure unter Verwendung von Schwefelwasserstoff und Kaliumhydrogensulfid hatten kein positives Ergebnis gebracht. Schwefelwasserstoff ist in organischen Lösungsmitteln zu wenig dissoziiert, um die für eine Reaktion erforderliche Basizität durch Hydrogensulfidionenbildung zu

erreichen. Bei den Hydrolyseversuchen mit Kaliumhydrogensulfid war wohl die Entstehung des festen, ätherunlöslichen Kaliumsalzes der Dichlorphosphorsäure ausschlaggebend für den Mißerfolg. Es ist zwar nicht unmöglich, doch auch nicht wahrscheinlich, daß zwei ungelöste feste Substanzen wie OPOHCl_2 und KSH in einer Aufschlämmung in Äther miteinander reagieren. Äthylxanthogensaures Kalium war bei den bisher durchgeführten Versuchen das geeignetste Agens zur Durchführung der Thiolyse. Verläuft die Reaktion wie erwartet nach



so ist die Dixanthogenphosphorsäure als Reaktionsprodukt zu erwarten. Zwar kann Alkohol wegen der Gefahr der Alkoholyse nicht als Lösungsmittel verwendet werden, Äther ist wegen seines niedrigen Siedepunktes ungeeignet, doch ist $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in heißem Benzol etwas löslich. Bei einer primär erfolgenden Neutralisation der Dichlorphosphorsäure durch Kaliumxanthogenat erscheint eine Reaktion zwischen gelöstem $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ und ungelöstem OPOKCl_2 durchaus möglich.

In einem Versuch (Versuch 38) wurde in eine Aufschlämmung von Kaliumxanthogenat in Benzol Dichlorphosphorsäure im Verhältnis $\text{KSCSOC}_2\text{O}_5 : \text{OPOHCl}_2 = 3 : 1$ tropfenweise eingebracht. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang mechanisch gerührt, während es in einem Wasserbad leicht erwärmt wurde. Nach dem Zutropfen der Dichlorphosphorsäure stieg die Temperatur im Reaktionsgefäß leicht an.

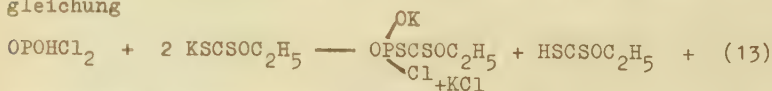
Das Reaktionsgemisch, ein hellbrauner Niederschlag in einer hellbraunen Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen filtriert, der Niederschlag in Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde mit der Waschlösung vereinigt und nach dem Abdestillieren des Benzols bei Normaldruck im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Flüssigkeit ging bei Zimmertemperatur über und wurde in einem Kühlfinger in flüssiger Luft aufgefangen. In der qualitativen Analyse der Flüssigkeit, die stark an der Luft rauchte, konnte kein Schwefel nachgewiesen werden: es war bei der Reaktion nicht umgesetzte Dichlorphosphorsäure.

Der Destillationsrückstand, eine zähe, braune Masse, die Phosphor und Chlor, aber keinen Schwefel enthielt, erwies sich als Zersetzungsprodukt der Dichlorphosphorsäure.

Der mit Benzol gewaschene Niederschlag wurde getrocknet und nach der Oxydation mit Na_2O_2 analysiert. Das Analyseergebnis: 8% Phosphor, 6,2% Schwefel in einem Verhältnis von $\text{P} : \text{S} = 1 : 0,7$ läßt

erkennen, daß es sich bei der festen Substanz um ein Gemisch der Ausgangsprodukte oder deren Zersetzungsprodukte handeln muß. Der Versuch wurde wiederholt und in gleicher Weise wie in Versuch 38 ausgeführt. Das Reaktionsprodukt war wie im vorhergegangenen Versuch eine hellbraune Flüssigkeit mit einem festen Stoff. Die Flüssigkeit wurde nach dem Abdestillieren vom Lösungsmittel einer qualitativen Analyse unterzogen, wobei sich Phosphor und Chlor, aber kein Schwefel nachweisen ließ. Damit wurde bestätigt, daß es sich bei dem flüssigen Reaktionsprodukt um nicht umgesetzte Dichlorphosphorsäure, oder um deren Zersetzungsprodukt handelt (Versuch 39). Das feste Reaktionsprodukt wurde nach dem Auswaschen mit Benzol getrocknet und mit Alkohol extrahiert. Der größte Teil der festen Substanz blieb als Rückstand. Das in Alkohol gelöste Produkt fiel beim Abkühlen des Alkohols nicht aus.

Zur Untersuchung der alkohollöslichen Substanz wurde der Alkohol im Vakuum entfernt, das zurückgebliebene gelbliche Produkt wurde im Vakuumexsikator getrocknet und analysiert. Die Substanz enthielt Phosphor, Schwefel, Chlor und Kalium. Es hatte also keine vollständige Thiolyse stattgefunden. Phosphor, Chlor und Schwefel wurden quantitativ bestimmt, als Ergebnis wurde dabei erhalten ein Gehalt an 11,7% Phosphor, 25,1% Schwefel und 13,2% Chlor. Das alkohollösliche Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen ebenfalls analysiert. Es enthielt Phosphor und Chlor im Verhältnis 1:2,5. Bei diesem Produkt, das keinen Schwefel enthielt, handelte es sich um ein Gemisch aus Kaliumdichlorphosphat und bei der Reaktion entstandenen Kaliumchlorid. Zur Bestätigung der Ergebnisse wurden noch 2 Versuche (Versuch 40 und 41) durchgeführt. Die bei den Analysen erhaltenen Werte lagen in einem vergleichbaren Bereich und bestätigten das Ergebnis des Versuchs 38. Es ergab sich ein Gehalt der alkohollöslichen Substanz an Phosphor von 11,6%, Schwefel 25,2% und Chlor 12,4%. Die nach der Reaktionsgleichung (12) erwartete vollständige Thiolyse wurde nicht erreicht. Es wurde nur ein Halogen abgespalten unter Bildung einer P-S-Bindung. Die nach der Reaktions-



entstandene Xanthogenchlorkaliumphosphat ist eine leicht gelblich gefärbte Substanz, die in Wasser unter Zersetzung, in Alkohol leicht löslich ist. Die berechneten Werte an Prozentgehalten von

Phosphor 12% (11,6%), Schwefel 24,8% (25,2%) und Chlor 13,7% (12,4%) stimmen mit den in Klammern angegebenen Analysendurchschnittswerten überein. Die Abweichungen sind auf Verunreinigungen der Substanz durch Kaliumdichlorphosphat und Kaliumxanthogenat zurückzuführen. Für das Xanthogenchlorphosphat wurde kein Lösungsmittel gefunden, aus dem es sich in befriedigendem Maße umkristallisieren ließe. In Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich, so daß bei der verhältnismäßig geringen Ausbeute zu viel von der Substanz in der alkoholischen Lösung zurückbleibt. Auf eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen zum Zweck der vollständigen Thiolyse wurde verzichtet. Außer der Anwendung höherer Temperaturen könnte man das Reaktionsgemisch in längeren Reaktionszeiten vielleicht an Xanthogenchlorkaliumphosphat anreichern, es ist jedoch nicht anzunehmen, daß längere Versuchszeiten zur vollständigen Thiolyse führen. Höhere Temperaturen können zur Zerstörung der wärmeempfindlichen Säure führen, außerdem auch das Kaliumxanthogenat zerstören. Bei der Umsetzung der Dichlorphosphorsäure mit Kaliumxanthogenat entstand nach einfacher Thiolyse Xanthogenchlorkaliumphosphat. Als Nebenprodukte entstanden Kaliumchlorid, Schwefelkohlenstoff und Äthylalkohol.

2. Thiolyse des Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylesters.

Bei der Thiolyse der Dichlorphosphorsäure wurde bei der Verwendung von Kaliumsalzen stets in primärer Reaktion das feste, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliche Kaliumsalze der Dichlorphosphorsäure gebildet. Bei den Versuchen zur Umsetzung der Dichlorphosphorsäure mit Kaliumhydrogensulfid führte diese Neutralisation dazu, daß zwei Verbindungen ungelöst in Äther vorlagen, was eine mögliche Reaktion verhinderte. Bei der Verwendung des in organischen Lösungsmitteln leichtlöslichen Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylesters ist diese Möglichkeit ausgeschaltet. Freilich ist die Reaktionsfähigkeit der P-Cl-Bindung des Esters geringer als die der freien Säure. Eine Umsetzung mit Schwefelwasserstoff, die ja schon mit der Säure nicht stattfand ist nicht wahrscheinlich. Trotzdem wurden Versuche auch in dieser Richtung unternommen, um ein vollständiges Bild über das Verhalten des Esters gegenüber den in dieser Arbeit verwendeten Schwefelverbindungen zu erhalten.

a) Thiolyse des Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylesters mit Schwefelwasserstoff.

Zunächst wurde (Versuch 42) eine ätherische Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{OPOCl}_2$ zu einer ätherischen Lösung von Schwefelwasserstoff gegeben und eine Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Abziehen des Äthers und Schwefelwasserstoffs ließ sich der Ester unverändert durch Destillation zurückgewinnen. Nun wurde, um den Versuch bei höherer Temperatur durchführen zu können, Hexamethylsiloxan als Lösungsmittel verwendet. In eine Lösung von Dichlorphosphorsäure in Siloxan wurde zuerst bei -20° Schwefelwasserstoff eingeleitet. Im Verlauf von 2 Stunden wurde, als keine Reaktionserscheinungen beobachtet werden konnten, die Temperatur auf 100° erhöht (Versuch 43). Die Lösung blieb anfangs klar, später setzte sich eine gelbe Substanz ab. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, das Filtrat unter Normaldruck von Siloxan befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Flüssigkeit ging bei kp_{10} $62-64^\circ$ über. Der feste, abfiltrierte Rückstand erwies sich als Schwefel. In einem weiteren Versuch wurde (Versuch 44) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ in Siloxan gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei die entweichenden Gase in Natronlauge aufgefangen wurden. Nach 3 Stunden konnte in der Alkalisulfidlösung kein Chlorid nachgewiesen werden. Der Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester wurde von Schwefelwasserstoff in Äther und in Siloxan als Lösungsmittel bei Temperaturen bis zu 100° nicht angegriffen.

b) Umsetzung des Trimethylsilyldichlorphosphorsäureesters mit Kaliumhydrogensulfid.

Zu einer Suspension von Kaliumhydrogensulfid in Äther wurde (Versuch 45) bei -40° $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ getropft. Unter mechanischem Rühren wurde nach einiger Zeit die Bildung eines feinflockigen Niederschlags beobachtet, der sich nach dem Abschalten des Rührwerks im Gegensatz zum KSH sehr langsam absetzte. Im Verlaufe von 2 Stunden hatte sich etwa die Hälfte des Kaliumhydrogensulfids in den feinflockigen Niederschlag umgesetzt. Die beiden Niederschläge, der neu entstandene und Kaliumhydrogensulfid konnten durch Abdekantieren voneinander getrennt werden. Dabei war zwar nicht zu verhindern, daß ein Gemisch aus KSH und dem feinflockigen Niederschlag entstand, der letztere aber wurde frei von KSH erhalten. Die beiden festen Produkte wurden mit Äther gewaschen und getrocknet. Eine qualitative

Analyse des KSH-Niederschlags zeigte, daß er durch Phosphor und Chlor verunreinigt war. Der bei der Reaktion entstandene Niederschlag enthielt keinen Schwefel. Es hatte also keine Thiolyse stattgefunden. Da es sich aber bei dem ätherunlöslichen Produkt um ein Salz handeln mußte, konnte man auf eine Verseifung des Esters durch Kaliumhydrogensulfid schließen, bei der Kaliumdichlorphosphat entstanden war. Die quantitative Analyse ergab die Zusammensetzung: Die Substanz erhielt Phosphor und Chlor im Verhältnis 1 : 2, konnte also kein Thiolyseprodukt sein.

Das Filtrat des Niederschlags wurde vom Äther befreit und destilliert, wobei Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester überging. Dem Versuchsergebnis nach zu schließen sind die P-Cl-Bindungen der Dichlorphosphorsäure erhalten geblieben. Da einem Niederschlag der in Äther löslichen Ausgangssubstanz eine Reaktion vorausgehen mußte, eine Reaktion nur an den Halogengruppen oder an der Estergruppe möglich ist, ist auf eine Verseifung des Esters unter Entstehung von Kaliumdichlorphosphat zu schließen. Die Ähnlichkeit der Reaktionserscheinungen mit denen bei der Umsetzung der Dichlorphosphorsäure mit KSH weisen auch auf eine Verseifung hin, da dabei, wie bei der Neutralisation ätherunlösliches Kaliumdichlorphosphat ausgeschieden wird. Die Substanzen wurden reproduziert, die Untersuchung der einzelnen Verbindungen bestätigten die beschriebenen Ergebnisse (Versuch 46): die feinflockige, neu entstandene Substanz enthielt keinen Schwefel, das Verhältnis von Phosphor zu Chlor war wie 1 : 2. Der Niederschlag reagierte unter Chlorwasserstoffentwicklung mit Wasser und mit Alkohol. Der KSH-enthaltene Niederschlag war nach dem Waschen mit Äther frei von Phosphor und Chlor. Die ätherlösliche Verunreinigung von KSH enthielt Phosphor, Chlor und etwas Schwefel, roch nach Schwefelwasserstoff und hydrolysierte mit Wasser unter starker Trübung. Der Schwefelwasserstoff, bei der Reaktion entstanden, war mit dem Äther aus dem KSH in die ätherlösliche Substanz gewaschen worden. Er ließ sich mit dem Äther bei -30° mit der Wasserstrahlpumpe abziehen. Bei dem ätherlöslichen Produkt handelte es sich also um ein Zersetzungsprodukt des Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylesters. Das Filtrat enthielt nach dem Abziehen des Äthers noch eine flüssige Substanz, die sich beim Destillieren zersetzte. Die Zersetzungsprodukte enthielten keinen Schwefel. Der Destillationsrückstand, ein mit Wasser heftig reagierendes braunes Produkt, war ebenfalls ein Zersetzungsprodukt der

Ausgangssubstanz. Die Erwartungen, mit dem Ester der Dichlorphosphorsäure eine Thiolyse zu erreichen, haben sich nicht erfüllt. Die Versuche zeigten, daß nicht nur die HO-Gruppe der Dichlorphosphorsäure, sondern auch die Estergruppe des Dichlortrimethylsilylesters reaktionsfähiger ist, als die P-Cl-Bindungen. Auf weitere Versuche zur Umsetzung der Dichlorphosphorsäure oder ihres Esters mit KSH wurde verzichtet, es war nicht anzunehmen, daß die Methyl- oder Äthylester des Phosphorsäurechlorids die Reaktion entscheidend begünstigen würde.

c) Umsetzung des Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylesters mit Kaliumxanthogenat.

Der Versuch der Umsetzung der Dichlorphosphorsäure mit Kaliumxanthogenat hatte nach einfacher Thiolyse Xanthogenchlorphosphorsäure zum Ergebnis. Im Vergleich zur Dichlorphosphorsäure ist die Reaktionsfähigkeit der P-Cl-Bindung bei den Estern der Säure nach H.GRUNZE¹⁴⁾ geringer. Es kann also keine vollständige Thiolyse der P-Cl-Bindungen erwartet werden, vielmehr ist mit der Entstehung des Xanthogenmonochlorphosphorsäureesters zu rechnen. Da sich Kaliumxanthogenat in der Wärme etwas in organischen Lösungsmitteln löst, wurde in Benzol als Reaktionsmedium gearbeitet, das Temperaturen bis zu 80° zuläßt.

Zunächst wurde Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester zusammen mit Kaliumxanthogenat in Benzol mehrere Stunden lang auf 50° erwärmt (Versuch 47). Das resultierende Reaktionsgemisch, ein bräunlicher Bodensatz mit überstehender gelblicher Flüssigkeit wurde filtriert, der Niederschlag anschließend mit Benzol gewaschen und getrocknet. Er bestand aus Zersetzungsprodukten von Dichlorphosphorsäureester und Kaliumxanthogenat. Das Filtrat wurde bei Normaldruck destilliert, wobei bei 100° Badtemperatur Benzol überging. Bei der Destillation im Vakuum gingen bei $k_p 5$ 106-110° wenige Tropfen eines gelben Öls über, das sich an der Luft schnell dunkel färbte. Das Öl enthielt Phosphor, Schwefel und Chlor; das bei der Reaktion entstandene Öl entsprach in seiner qualitativen Zusammensetzung dem erwarteten Produkt. Es wurde reproduziert, sofort nach der Destillation mit HNO_3 konz. und Brom versetzt und am Wasserbad erwärmt (Versuch 48). Da die Substanz nicht vollständig oxydiert wurde, wurde ein neuhergestelltes Öl in der Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen. Die quantitative Analyse erbrachte ein Verhältnis von Phosphor zu Schwefel wie 1 : 1. Die Substanz enthielt kein Chlor. Bei der Thiolyse mit Kaliumxanthogenat konnte primär keine Verbindung mit dem Verhältnis

P:S = 1 : 1 entstanden sein, die analysierte Substanz schien vielmehr ein Zersetzungsprodukt des bei der Thiolyse entstandenen Esters zu sein. Um die Zersetzung des in erster Reaktion entstandenen Produkts zu verhindern, wurde versucht, das Öl durch Behandeln mit Alkohol und Äther, anstatt durch Destillation zu reinigen. Eine frisch bereitete Lösung des Öls in Benzol wurde (Versuch 49) an der Wasserstrahlpumpe von Benzol bei Zimmertemperatur befreit, mit Äther geschüttelt und bis zum Verdampfen des Äthers wieder evakuiert. Nach dem Aufschluß wurde analysiert. Die Analysen mehrerer Ansätze brachte keine übereinstimmenden Ergebnisse. Der Schwefelgehalt war zwar höher als der des destillierten Produkts, jedoch wichen die einzelnen Werte so stark voneinander ab, daß man annehmen mußte, die Substanz sei durch Schwefel, Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff stark verunreinigt. Auch zeigte sich das Öl nach der Behandlung in der Kälte keineswegs beständiger als nach der Destillation. Die hellgelbe Farbe vertiefte sich schon bei kurzem Stehen, nach einiger Zeit trübte sich die anfangs klare Substanz. Ihre Zersetzung scheint weniger durch den thermischen Zerfall verursacht zu werden als durch Hydrolyse an der Luft. Nun wurde die Substanz destilliert, das sich zersetzende Produkt eingewogen und analysiert (Versuch 50). Mehreren Analysen mit gut übereinstimmenden Werten zufolge hatte das Produkt einen Gehalt an Phosphor von 19,2% an Schwefel von 19,8%. Das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel war $P : S = 1 : 1$. Da die Substanz nicht die erwartete Zusammensetzung aufweist, mußte angenommen werden, es handle sich um ein Zersetzungsprodukt. Die Thiolyse des Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylestern mit Kaliumxanthogenat wurde nun in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur durchzuführen versucht. Die Ausgangsprodukte wurden in trockenem Äther etwa 3 Stunden lang mechanisch gerührt (Versuch 51). Das Reaktionsprodukt ließ sich in die Ausgangsstoffe aufarbeiten: Bei Zimmertemperatur ist die P-Cl-Bindung nicht durch $KSCSO_2H_5$ aufzuspalten. Da die Analysen des in Benzol bei 60-80° entstandenen Öls übereinstimmend 19,2% Phosphor und 19,8% Schwefel ergeben, ist wohl anzunehmen, daß die Dunkelfärbung der Substanz ihren Gehalt an Phosphor und Schwefel nicht beeinträchtigt. Der Zerfall einer geringen Menge verändert entweder die Farbe des Öls sehr stark oder es entweicht bei der Zersetzung der Substanz eine analytisch nicht faßbare Menge der Zersetzungsprodukte. Die Übereinstimmung der Werte, bei deren Ermittlung bis zur Oxydation des Öls verschiedene, im Vergleich zur Zerfallsgeschwindigkeit verhältnismäßig große

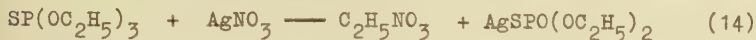
Zeiträume lagen, weist ferner daraufhin, daß die Zersetzung des anfangs gebildeten Thiolyseprodukts schon im Reaktionsgefäß erfolgt war. Das aus dem Reaktionsgemisch isolierte Öl ist demnach schon als Zersetzungsprodukt zu betrachten, das durch die Dunkel-färbung während der Aufbereitung zur Analyse seinen weiteren Zerfall anzeigte. Das ursprüngliche Reaktionsprodukt mußte nach dem Ersatz eines Halogens durch den Säurerest der Xanthogensäure ein Verhältnis von Phosphor zu Schwefel wie 1 : 2 haben. Das Verhältnis $P : S = 1 : 1$ konnte, lag das ursprünglich gebildete Thiolyseprodukt vor, nur bestehen, wenn sich ein Gemisch aus 50% $(CH_3)_3SiOPCISOC_2H_5$ und nicht ungesetztem $(CH_3)_3SiOPCl_2$ handelte. Da das gelbe Öl, bei dem Versuch, es aus Alkohol auszufrieren (Versuch 49) keine Alkoholyse-erscheinung zeigte, ist diese Möglichkeit auszuschließen. Für die bei der Analyse erhaltenen Werte konnte keine Verbindung gefunden werden. Kaliumxanthogenat zerfällt bei höherer Temperatur in Schwefelkohlenstoff und Thiokohlensäurediäthylester. Bei einem entsprechenden Zerfall einer bei der Thiolyse entstandenen Dixanthogenphosphorsäure läßt sich die Entstehung einer -P-S-S-P-Verknüpfung mit dem Verhältnis $P : S = 1 : 1$ denken. Die Gruppe $(CH_3)_3SiOPOS$ und auch deren Mehrfache liegen in ihrer Zusammensetzung mit 18,4% Phosphor und 19% Schwefel im Bereich der Analysenergebnisse. Eine Molekulargewichtsbestimmung, durch die die Molekülgröße der entstandenen Substanz festgestellt werden könnte, konnte wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht durchgeführt werden. Löst man das frischdestillierte Öl in Benzol, so verläuft ihr Zerfall wohl langsamer als im freien Zustand, die Zersetzung macht jedoch zu große Fortschritte, als daß man brauchbare Meßergebnisse erzielen könnte. Verwendet man dagegen eine Benzollösung der Substanz aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches destilliert das Benzol nach erfolgter Molekulargewichtsbestimmung ab und wiegt das zurückgebliebene Öl aus, so erhält man Werte, die weit unter dem Molekulargewicht der einfachen Verbindung liegen (Vers.52).

IV . Thiolyse von Monochlorphosphorsäureestern

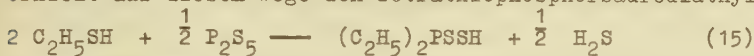
1. Allgemeines

Nach den Untersuchungen über das Verhalten von Phosphorhalogenverbindungen mit 2 und 3 P-Cl-Bindungen sollten nun auch Derivate der Monochlorphosphorsäure auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Schwefelwasserstoff untersucht werden. Die Endprodukte der Thiolyse von Monochlorphosphorsäureestern, Thiophosphorsäureäthyl- oder -methyl-

ester sind bekannt, ihre Darstellung erfolgte aber nicht durch Thiolyse der Monochlorphosphorsäureester. P.PISTSCHIMUKA ¹⁵⁾ stellte das Silbersalz des Monothiophosphorsäurediäthylesters dar. Er erhielt das Salz durch Umsetzung des Esters mit Silernitrat:



Bei dieser Reaktion kann das Metall eine O-Ag-, oder eine S-Ag-Bindung eingegangen sein. Pistschimuka beweist durch die Umsetzung des Salzes mit CH_3J das Vorliegen der S-Ag-Bindung. L.CARIUS ¹⁶⁾ stellte die Di-O-Äthylmonothiophosphorsäure und ihre Salze dar. Er benutzte ein Zweistufenverfahren, deren erste Thiophosphorsäuretriäthylester als Endporudkt hat. Durch die Verseifung dieses Esters mit Kaliumhydrogensulfid erhielt er das Kaliumsalz $\text{KSPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Freie, einbasige Thiosäuren hat L.ROSNATI ¹⁷⁾ beschrieben. Er stellte diese Substanzen aus Phosphorpentasulfid und Mercaptanen dar und erhielt auf diesem Wege den Tetrathiophosphorsäurediäthylester:



O.FOSS ¹⁸⁾ endlich ging bei der Darstellung der Monothiophosphate von Phosphortrichlorid aus, gelangte über den Diäthylester der thiophosphorigen Säure zu deren Natriumsalz, das er durch Oxadation durch Anlagerung von Schwefel in den Natriumthiophosphorsäurediäthylester umwandelte. Daß es sich bei diesem Salz wirklich um ein S-Na-Salz und nicht um die auch mögliche O-Na-Bindung handelt, wird durch die jodometrische Bestimmung bewiesen, die FOSS für diese Verbindung ausgearbeitet hat:



Die beschriebenen Alkalisalze sind nach den Angaben von O. FOSS hyroskopische weiße Nadeln, die in festem Zustand und in Lösung beständig sind. Die Thiolyse des Monochloridiäthylesters führte T.W.MASTIN ¹⁹⁾ durch, in alkoholischer Lösung behandelte er den Ester mit Kaliumhydrogensulfid, wobei er das Kaliumsalz $\text{KSPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ erhielt. Diesem Ergebnis nach ist das Monochlorid der Phosphorsäureester reaktionsfähiger als das Dichlorid, das sich mit KSH nicht umsetzen ließ. Allerdings wurden die Versuche zur Thiolyse von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}_2$ nicht in Alkohol durchgeführt, in dem sich KSH löst, sondern in heterogener Reaktion.

2. Thiolyse des Monochlorphosphorsäurediäthylesters mit Äthylxanthogenaten.

Nun sollte noch geprüft werden, ob die Thiolyse des Monochlorphosphorsäurediäthylesters mit der Äthylxanthogensäure und ihren Salzen verläuft. Wegen der guten Löslichkeit der Xanthogensäure in organischen Lösungsmitteln wurde zunächst auf die Verwendung ihrer Salze verzichtet. So wurde in einem Versuch (Versuch 53) eine Lösung der Äthylxanthogensäure in Chloroform mit einer Lösung der Monochlorphosphorsäurediäthylester in Chloroform versetzt. Dabei konnten keine Reaktionserscheinungen beobachtet werden. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches trat eine leichte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zeigte, daß keine Thiolyse stattgefunden hatte. Handelte es sich bei der Thiolyse des Esters um ein Gleichgewicht zwischen Ausgangssubstanzen und Thiolyseprodukten, so müßte die Verwendung von K_2CO_3 zum Auffangen des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffs das Gleichgewicht zur Seite der Thiolyseprodukte hin verschieben. Es wurde nun eine Aufschlammung von K_2CO_3 in Chloroform als Reaktionsmedium verwendet (Versuch 54), jedoch auch damit kein Erfolg erzielt.

Nun wurde versucht, durch die Anwendung der Salze der Xanthogensäure ans Ziel zu gelangen. Zwar sind die Alkalixanthogenate in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, jedoch sollte die größere Reaktionsfähigkeit die Salze gegenüber der Säure haben diesen Mangel aufheben. In einem Versuch wurde Monochlorphosphorsäurediäthylester mit Natriumxanthogenat in Chloroform 3 Stunden lang mechanisch gerührt. Zu Beginn des Versuchs (Versuch 55) erwärmte sich das Gemisch leicht unter Abscheidung eines weißen Salzes. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches entwich Schwefelwasserstoff. Die feste Substanz enthielt nach gründlichem Auswaschen mit Äther kein Chlor. Es konnte sich also kein $NaCl$ gebildet haben. Das Filtrat, vom Chloroform befreit, lieferte bei der Destillation ein gelbes Öl, das bei 4 Torr zwischen 55 und 61° überging. Die Substanz enthielt Phosphor und Schwefel, aber kein Chlor. Die Analyse ergab einen Schwefelgehalt von 40%, einen Phosphorgehalt von 2,8%. Das Dixanthogenat, ein Zersetzungsprodukt der Xanthogensäure enthält 53% Schwefel. Das Öl kann also Dixanthogenat sein, das durch den Chlorphosphorsäureester oder dessen Zersetzungsprodukt verunreinigt ist. Die Wiederholung des Versuchs hatte kein besseres Ergebnis: nach mehrmaliger Des-

tillation des Öls wurde eine einheitlich siedende Flüssigkeit erhalten, die frei von Phosphor war. Als Rückstand blieb eine braune Phosphor und Chlor enthaltende Masse (Versuch 56).

Kaliumsalze weisen im allgemeinen eine gegen die entsprechenden Natriumsalze erhöhte Reaktionsfähigkeit auf. Sollte eine Reaktion zwischen Monochlorphosphorsäurediäthylester und der Xanthogensäure oder ihren Salzen möglich sein, so mußte mit dem Kaliumsalz eine Umsetzung erfolgen. Kaliumxanthogenat wurde in Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt, dazu wurde tropfenweise eine Lösung von $\text{OPCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in CS_2 gegeben (Versuch 57). Nach etwa einer Stunde wurde das Gemisch auf 40° erwärmt, das Reaktionsgemisch enthielt als festen Stoff eine zähe, braune Masse, ein Zersetzungsprodukt des $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$. Die entstandene Flüssigkeit, ein gelbes Öl, enthielt Phosphor, Schwefel und Chlor im Verhältnis 1 : 10 : 1. Wieder wurde also, wie bei den Versuchen zur Thiolyse von Monochlorphosphorsäurediäthylester mit $\text{NaSCSOC}_2\text{H}_5$, ein flüssiges Gemisch aus einem Zersetzungsprodukt der Xanthogensäure und $\text{OPCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ erhalten. Nun wurde das Öl fraktioniert (Versuch 58). Dabei ließen sich die Fraktionen $64 - 78^\circ$ und $93 - 110^\circ$ abtrennen, die weder Phosphor noch Chlor enthielten, also Zersetzungsprodukte der Xanthogensäure darstellten. Als Rückstand blieb ein Zersetzungsprodukt des Chlorphosphorsäureesters. Bei den Versuchen zur Umsetzung von $\text{OPCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit Xanthogensäure und ihren Salzen konnte kein Thiolyseprodukt erhalten werden. Das Phosphorchlorid erwies sich als zu stabil, um unter Cl^- -Abspaltung eine P-S-Bindung zu bilden.

3. Thiolyse von Monochlorphosphorsäureäthylenglykolester.

a) Allgemeines

Nach der Durchführung der Versuche mit Monochlorphosphorsäurederivaten erschien der Vergleich mit einem Derivat der Monochlorphosphorigen Säure angebracht. Phosphorchlorid reagiert mit Schwefelwasserstoff spontan zum entsprechenden Phosphorsulfid, wie A.W. RALSTON³⁾ feststellte.

Bei einem Vergleich der Phosphorhalogenide untereinander stellt man in der Reihenfolge Halogenid Oxyhalogenid Thiohalogenid eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit fest. Die Phosphorpentahalogenide sind sowohl der Hydrolyse als auch der Thiolyse leicht zugänglich. Bei der Hydrolyse entstehen je nach der Menge des zugesetzten Wassers in teilweiser Hydrolyse Phosphoroxychlorid, oder bei vollständiger Hydrolyse Phosphorsäure und Halogenwasserstoff. Im Gegensatz dazu

bleibt die Thiolyse auch bei Verwendung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf der Stufe des Thiohalogenids stehen. Die Gründe für die unterschiedliche Reaktionsweise der Phosphoroxy- und Phosphorthiohalogenide sind also in der O-P und in der S-P-Bindung zu suchen. Die Annahme, die einzelnen Chloratome im Phosphorpentachloridmolekül wiesen voneinander verschiedene Reaktionsfähigkeiten auf, ist widerlegt durch eine Arbeit von W. KOSKOSKI und R. FOWLER²⁰⁾, die die 5 Chloratome im Phosphorpentachlorid durch markierte Chloratome ersetzen konnten. Die Autoren stellten neben der Austauschfähigkeit sämtlicher Chloratome gleiche Austauschzeiten der einzelnen Chloratome fest. Bei völlig gleicher Reaktionsfähigkeit der Halogenatome kann im Phosphoroxychlorid und Phosphorthiochlorid von dem Grad der positiven Teilladung ab, die die verschiedenen Bindungspartner dem Phosphoratom mitteilen. Diese positive Teilladung wird in der Reihenfolge Phosphorpentahalogenid Phosphoroxyhalogenid und Phosphorthiohalogenid abnehmen. So ist die vollständige Thiolyse des Phosphorpentahalogenids wegen der Bildung des Zwischenprodukts Phosphorthiohalogenid nicht möglich. Reaktionsbedingungen, die hart genug sind, um einen Ersatz der Halogenatome durch Schwefel zu ermöglichen, führen dann aber nicht zu den Endprodukten der Thiolyse, sondern zu deren Zerfallsprodukten, den Phosphorsulfiden und Schwefelwasserstoff. Im Gegensatz dazu ist bei den Phosphortrihalogeniden nicht die Bildung einer - die vollständigen Thiolyse verhindernden - stabilen Zwischenstufe zu erwarten.

Eine echte Vergleichsmöglichkeit für die Reaktionsfähigkeit der P-Cl-Bindung im Phosphorsäurederivat und im Phosphorsäurederivat ist im Monochlorphosphorigsäureester gegeben, bei dem zwei seiner reaktionsfähigen P-Cl-Bindungen durch die Gruppe -O-P ersetzt sind.

b) Thiolyse von $(\text{CH}_2)_2 \text{PCl}$ mit Hydrogensulfiden

Für die Versuche zur Thiolyse wurde eine von H.J. LUKAS²¹⁾ beschriebene Verbindung, der Monochlorphosphorigsäureäthylenglykolester gewählt. Die Versuche wurden mit der Verwendung von Natriumhydrogensulfid als Thiolyseator begonnen.

Eine ätherische Lösung von $(\text{CH}_2\text{O})_2 \text{PCl}$ wurde zu einer alkoholischen Lösung von NaSH getropft, wobei ein feiner, weißer Niederschlag ausfiel. Beim Verlauf der Reaktion in erwarteter Weise sollte

dieser Niederschlag aus NaCl bestehen. Da aber auch NaSH durch Äther aus der alkoholischen Lösung abgeschieden wird, war das entstehende Produkt kein Beweis für den Verlauf einer Thiolyse. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert, der Niederschlag getrocknet. Er war wasserlöslich und bestand aus NaSH und NaCl, enthielt keinen Phosphor. Das Filtrat, ein farbloses Öl, enthielt weder Chlor noch Schwefel (Versuch 59). Eine Thiolyse konnte also nicht stattgefunden haben, da aber NaCl entstanden war, konnte die Reaktion



unter Alkoholyse abgelaufen sein. Eine Wiederholung des Versuchs (Versuch 60) bei der das flüssige Reaktionsprodukt von Alkohol und Äther befreit und destilliert wurde, ging bei k_p 30-35° eine ölige Flüssigkeit über, die weder Chlor noch Schwefel enthielt und einen Prozentgehalt von 23,2% Phosphor aufwies.

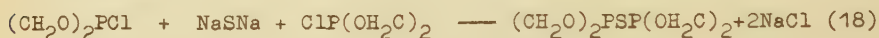
Bei den Versuchen zur Thiolyse des Monochlorphosphorsäurediäthylesters erhielt T.W. MASTIN¹⁹⁾ in glatter Reaktion das Thiolyseprodukt. Im Gegensatz dazu wurde der Ester der monochlorphosphorigen Säure alkoholysiert. Da nun Alkohol als Lösungsmittel für die Thiolyse von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ nicht geeignet ist, wurde mit KSH in Äther gearbeitet. Zunächst wurde (Versuch 61) Kalium in Äther mit Schwefelwasserstoff zu KSH oxydiert. In die Aufschlammung von KSH in Äther wurde nun der Monochlorphosphorigsäureester gelöst in Äther getropft. Nach der Beendigung des Versuchs konnten die Ausgangsstoffe unverändert zurückgewonnen werden. Ebenso erfolglos verlief der Versuch (Versuch 62) den Ester mit KSH bei 80° in Benzol zu thiolysieren.

c) Thiolyse des Monochlorphosphorigsäureäthylenglykolesters mit Natriumsulfid

Bei den bisherigen Versuchen war der Zweck der Umsetzung der Phosphorsäurechloride mit Schwefelwasserstoff oder seinen Derivaten die Darstellung der Thiophosphorsäuren, deren Salze, oder der Xanthogenphosphorsäuren. Diese Verbindungen sind wegen der Gefahr der Hydrolyse an der feuchten Luft oder der Kondensation unter H_2S Abspaltung nicht beständig.

Bei der Kondensation der Thiophosphorsäuren entstehen unter H_2S - Abspaltung Produkte mit -P-S-P-Verknüpfung. So führt der Zerfall der Tetrathiophosphorsäure unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zur Bildung von Phosphorpentasulfid. Geht man bei der Darstellung

von Substanzen mit -P-S-Bindung von dieser Vorstellung aus, so erscheint es zweckmäßig, nicht Verbindungen mit endständigen S-H- oder -S-R-Gruppen darzustellen, sondern solche mit den beständigeren -P-S-P- Bindungen. Freilich sind dazu nicht etwa die Trihalogenphosphorsäuren oder ihre Derivate geeignet, bei deren Verknüpfung durch die Thiolyse der -P-Cl-Bindungen hochmolekulare Stoffe mit unübersichtlicher Struktur entstehen würden. Bei den Monohalogenphosphorsäuren hingegen können durch Thiolyse unter Bildung einer -P-S-P- Verknüpfung 2 Moleküle der Halogenphosphorsäure unter Abspaltung von Cl^- zu einer Thiodiphosphorsäure reagieren. Auf das bisher zur Thiolyse verwendete Derivat, den Monochlorphosphorigsäureäthylenglykolester angewandt, müßte die Verwendung von Natriumsulfid als Thiolsator zu einer Reaktion nach der Gleichung



führen.

In einem Versuch wurde Natriumsulfid fein verrieben und in Benzol aufgeschlämmt. Beim Zutropfen des Monochlorphosphorsäurigesters schäumte das Reaktionsgemisch unter Erwärmen auf. Nach dem Filtrieren zeigte sich als Niederschlag eine zähe weiße Masse, die sich in Wasser löste und Phosphor und Chlor, jedoch keinen Schwefel enthielt (Versuch 63). Das Filtrat, eine gelbe Flüssigkeit, wurde nach dem Abziehen des Benzols destilliert, wobei bei 11 Torr zwischen 46 und 50° eine farblose Flüssigkeit überging: nicht umgesetztes $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$. Der Rückstand, ein zähflüssiges gelbes Öl ging bei 11 Torr und 95° Badtemperatur nicht über, bei der Erhöhung der Temperatur auf 120° zersetzte es sich unter Orangefärbung, wobei der Druck im Destillationsgefäß von 11 auf 150 Torr stieg. Das Reaktionsprodukt löste sich in Wasser unter Erwärmen und Trübung jedoch weit weniger heftig als $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, am Reaktionsergebnis änderte sich nichts. Mehrere durchgeführte Analysen ließen erkennen, daß es sich nicht um ein einheitliches Reaktionsprodukt handelt, sondern um ein Gemisch aus $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ und darin gelöstem Na_2S . Bei manchen Versuchen (Versuch 64 und 65) zeigten sich im Öl feste Bestandteile, die sich in der Wärme im Öl lösten. Beim Abkühlen erstarrte die Substanz bei -8° . Das Öl ist in organischen Lösungsmitteln ohne Rückstand löslich, deshalb war eine Trennung des

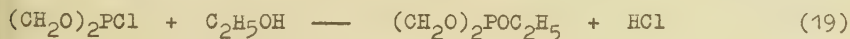
Reaktionsgemisches nicht möglich, das sich auch bei der Destillation im Hochvakuum zersetzte (Versuch 65). Monochlorphosphorigsäureäthylenglykolester reagierte also nicht mit Na_2S unter Bildung einer -P-S-P-Bindung. Die Reaktion wird dadurch sehr erschwert, daß für Na_2S kein Lösungsmittel zur Verfügung steht, in dem sich die Thiolyse durchführen ließe. Das als Reaktionsprodukt entstandene Öl muß als Lösung von Na_2S in $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ oder in dessen Zersetzungsprodukt betrachtet werden.

d) Umsetzung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Na_2S_4

Natriumtetrasulfid entsteht bei seiner Darstellung in alkoholischer Lösung, aus der es durch Abziehen des Lösungsmittels gewonnen wird. Man hat also in Na_2S_4 eine Substanz, mit der die Thiolyse von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ in homogener Lösung durchgeführt werden kann. Bei den durchgeführten Versuchen mit Na_2S_4 wurde stets eine frischbereitete Lösung des Sulfids bereit. Die Mengen an gelöstem Na_2S_4 wurden aus der Menge des eingesetzten Natriums berechnet. In einem Versuch wurde (Versuch 66) in eine alkoholische Lösung von Na_2S_4 $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ tropfenweise eingetragen. Die rotbraune Lösung wurde beim Auftreffen des Säurechlorids entfärbt. Im Gegensatz zu den Versuchen der Thiolyse mit NaSH in alkoholischer Lösung erwärmte sich die Lösung durch das Eintragen von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ nicht, es fand in diesem Versuch also keine Alkoholyse statt. Wurde das Eintropfen des Säurechlorids unterbrochen, so war keine Farbänderung mehr zu beobachten. Das Reaktionsgemisch, eine gelbliche Flüssigkeit mit gelbem Niederschlag, wurde filtriert. Der Niederschlag bestand zum größten Teil aus Schwefel. Nach der Extraktion mit Tetrahydrofuran blieb NaCl zurück.

Das Filtrat wurde nach dem Abziehen des Alkohols destilliert. Zwischen 85 und 122° ging eine gelbe Flüssigkeit über, die bei der Refraktion bei k_{p_4} $105-112-105$ siedete. Als Rückstand blieb eine braune Masse, die weder Schwefel noch Chlor, aber Phosphor enthielt. Das Destillat löste sich unter Ausscheidung von Schwefel in Wasser, reagierte mit AgNO_3 in salpetersaurer Lösung unter Bildung von Ag_2S . Es enthielt kein Chlor, Phosphor und Schwefel im Verhältnis $\text{P} : \text{S} = 1 : 0,5$.

Bei dem beschriebenen Versuch bestand die Möglichkeit der Alkoholyse, bei deren Verlauf nach

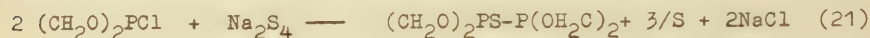


Chlorwasserstoff frei wird, der mit Na_2S_4 nach



reagiert.

Fand diese Reaktion statt, so mußte das entstandene Öl aus einer Lösung von H_2S_4 oder deren Zersetzungsprodukten in $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ sein. Gegen diese Möglichkeit und für den Ablauf der Thiolyse nach



spricht die Tatsache, daß das Öl nach zweimaligem Destillieren noch Phosphor und Schwefel enthielt. Das ursprüngliche Reaktionsprodukt $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_4\text{P}(\text{OH}_2\text{C})_2$ kann nach der Thiolyse, beim Aufarbeiten des Reaktionsprodukts, oder bei der Destillation zu $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSP}(\text{OH}_2\text{C})_2$ zerfallen sein, das das Verhältnis $\text{P} : \text{S} = 1 : 0,5$ aufweist.

Nun wurde eine ätherische Lösung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ zur alkoholischen Lösung von Na_2S_4 getropft (Versuch 67). Reaktionserscheinungen und -Produkte änderten sich nicht. Das entstandene Öl siedete bei kp_4 108 - 114°. Es enthielt Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1. In einer Abänderung des Versuchs wurde (Versuch 68) zu einer ätherischen Lösung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ die alkoholische Lösung von Na_2S_4 getropft. Dabei wurde die äquivalente Menge an Na_2S_4 entfärbt, ein verwendeter Überschuß färbte die Lösung wieder dunkler. Es entstand ein Öl, das diesmal im Ölpumpenvakuum bei kp_3 90-95° überging. In dem Öl lagen Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 vor. Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt, die dabei entstehenden gelben öligen Flüssigkeiten gingen bei Temperaturen zwischen kp_3 94 und 98° über und enthielten Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 0,5; 1 : 1; und 1 : 0,8.

Die bei den Versuchen entstandene Verbindung ist also ein Zerfallsprodukt des ursprünglich gebildeten $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_4\text{P}(\text{OH}_2\text{C})_2$. Von den in 6 Ansätzen dargestellten Substanzen hatten 3 das Verhältnis $\text{P} : \text{S} = 1 : 1$, 2 das Verhältnis $\text{P} : \text{S} = 1 : 0,5$ und eine $\text{P} : \text{S} = 1 : 0,8$, es handelt sich also um Monothiodiphosphorigsäureester und um Dithiodiphosphorigsäureester oder um deren Gemische. Damit sind bei der Thiolyse von Monochlorphosphorigsäureäthylenglykolester mit Natriumtetrasulfid in alkoholischer Lösung durch den Zerfall des in primärer Reaktion unter NaCl Abspaltung entstandenen Tetrathiodiphosphorigsäureesters die Verbindungen $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSP}(\text{OH}_2\text{C})_2$ und $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSSP}(\text{OH}_2\text{C})_2$ entstanden. Der Zerfall des Na_2S_4 hat den Reaktionserscheinungen nach zu schließen - die Abscheidung von Schwefel

erfolgte kurz nach dem Einbringen von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ in die alkoholische Na_2S_4 -Lösung - unmittelbar nach ihrem Entstehen stattgefunden.

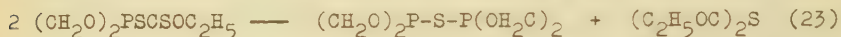
e) Thiolyse von Monochlorphosphorigsäureäthylglykolester
mit Kaliumäthylxanthogenat.

Reagierte $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Na_2S_4 , so war das sicher der Möglichkeit zu verdanken, die Reaktion in homogener Lösung durchführen zu können. Eine Alkoholyse war wohl wegen der hohen Konzentration der Lösung an Na_2S_4 nicht erfolgt. Nun war noch das Verhalten des Chlorphosphorigsäureesters gegenüber Kaliumxanthogenat zu untersuchen. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet, in dem $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in der Wärme etwas löslich ist. Die erwartete Reaktion, eine Umsetzung nach



sollte den Äthylxanthogenphosphorigsäureäthylglykolester zum Ergebnis haben. Es wurde in eine Aufschlammung von $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in Benzol eine Lösung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ in Benzol eingeprüft. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich beim Zusammengeben der Ausgangssubstanzen, während die Farbe des anfangs gelben Reaktionsgemisch dunkler wurde. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbad auf 80° war ein Gemisch entstanden, das sich nach dem Abkühlen in ein braunes festes Produkt mit überstehender klarer gelber Flüssigkeit trennte. Der Niederschlag, nach dem Waschen mit Benzol und anschließendem Trocknen im Vakuumexsikkator eine weiße Substanz, war ein Kondensationsprodukt von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$: er enthielt keinen Schwefel (Versuch 69). Das flüssige Reaktionsprodukt wurde nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum destilliert, wobei ein gelbes Öl bei kp_3 $92-122^\circ$ überging. Nach wiederholter Destillation hatte das Öl einen Siedepunkt von kp_3 $95-103^\circ$. Es enthielt Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 0,5. Eine Substanz mit dem Verhältnis P : S = 1 : 2, wie es bei der Thiolyse von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ entstehen müßte, wurde nicht erhalten. Bei dem Öl konnte es sich um ein Zersetzungsprodukt des primär gebildeten Thiolyseprodukts $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSCSOC}_2\text{H}_5$ handeln, oder um ein Gemisch aus Zersetzungsprodukten. Die Tatsache, daß die Substanz kein Chlor enthielt, machte die zweite Möglichkeit unwahrscheinlich. Außerdem sprach die Zusammensetzung des festen weißen Reaktionsprodukts, das neben viel Chlor nur wenig Phosphor

enthielt, für den Ablauf einer Thiolyse unter KCl-Abspaltung. Bei der Wiederholung des Versuchs (Versuch 70) wurde das Reaktionsgefäß nicht erwärmt, um den Zerfall eines bei der Reaktion entstandenen Xanthogenphosphorigsäureesters nicht zu begünstigen. Das Ergebnis, ein Öl mit der Zusammensetzung 27,5% Phosphor und 14,5% Schwefel bei einem Verhältnis $P : S = 2 : 1$ zeigte, daß das Unterlassen des Erwärmens am Ablauf der Reaktion nichts änderte. Das bei der Thiolyse entstandene $(CH_2O)_2PSCSOC_2H_5$ war nach



unter Bildung von Thiodiphosphorigsäureäthylenglykolester und Äthylxanthogensäureanhydrid zerfallen. Das Zersetzungsprodukt, das nach 3 Analysen eine Zusammensetzung im Mittelwert von 27,2% Phosphor und 14,3% Schwefel bei einem Verhältnis von $P : S = 1 : 0,5$ aufweist, entspricht der Verbindung $(CH_2O)_2P-S-P(OH_2C)_2$, die die errechneten Werte 29% Phosphor, 15% Schwefel und das Verhältnis $P : S = 1 : 0,5$ hat.

Die bei den Versuchen zur Umsetzung von $(CH_2O)_2PCl$ mit Na_2S erwartete Substanz war nun also bei der Thiolyse des Chlorphosphorigsäureesters mit Na_2S_4 und mit $KSCSOC_2H_5$ als Zersetzungsprodukt der ursprünglichen Thiolyseprodukt entstanden. Die Abweichung der Siedepunkte des mit Na_2S_4 und mit $KSCSOC_2H_5$ entstandenen Öls liegt wohl daran, daß es sich bei den Thiolyseprodukten aus $(CH_2O)_2PCl$ und Na_2S_4 um Gemische von $(CH_2O)_2PSP(OH_2C)_2$ mit $(CH_2O)_2PSPP(OH_2C)_2$ handelt.

V. Darstellung von Tetrathio-phosphorsäuretrimethylsilylester.

1. Allgemeines.

Die meisten Verfahren zur Darstellung von Phosphorsäuresilyl-estern bevorzugten Phosphoroxychlorid als Ausgangsprodukt. Wollte man nach diesem Verfahren Ester der Thiophosphorsäuren herstellen, so müßte man von Phosphorthiochlorid ausgehen. Da dieses nun aber äußerst reaktionsträge ist, eine Hydrolyse nur bei der Anwesenheit von Alkali und in der Hitze eingeht, sind die Aussichten auf einen Ersatz der Halogenatome im SPCl_3 -Molekül durch die $\text{O-Si(CH}_3)_3$ -Gruppe sehr gering. Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Phosphorsäuresilylestern ist in der Methode der Umsetzung von Salzen der Phosphorsäure mit Halogensilanen gegeben. M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUER²²⁾ stellten auf diese Weise Trimethylsilylphosphat aus Silberphosphat und Trimethylchlorsilan dar. Im folgenden sind nun Versuche beschrieben, die das Ziel haben, in analoger Weise aus Silbertetrathio-phosphat und Trimethylchlorsilan Trimethylsilyltetrathio-phosphat darzustellen.

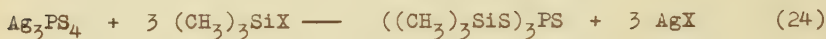
2. Umsetzung von Silbertetrathio-phosphat mit Trimethylchlorsilan.

Da für Silbertetrathio-phosphat kein Lösungsmittel zur Verfügung stand, mußten die Versuche in heterogener Phase durchgeführt werden. Umsetzungen in heterogener Phase werden durch eine feine Verteilung des Ungelösten begünstigt, deshalb wurden die Versuche unter starkem mechanischem Rühren durchgeführt. In einem Versuch (Versuch 71) wurde Ag_3PS_4 in Hexamethylsiloxan aufgeschlämmt und in der Hitze mit Trimethylchlorsilan versetzt. Nach etwa 4 stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch destilliert, wobei die flüssigen Bestandteile zwischen 80 und 96° übergingen, ein Gemisch aus Trimethylchlorsilan und Hexamethylsiloxan. Das erwartete Reaktionsprodukt, Trimethyltetrathio-phosphat konnte nicht isoliert werden. Die Untersuchung des gelben Destillationsrückstands auf Chlorionen zeigte deren Anwesenheit nur in Spuren. Nachdem auch frisch destilliertes Trimethylchlorsilan immer Spuren von Chlorwasserstoff enthält der mit Ag_3PS_4 Silberchlorid

abspaltet, die Analyse des gelben Reaktionsprodukts auf Ag_3PS_4 hinwies, waren keine Anzeichen einer Reaktion zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und Ag_3PS_4 zu erkennen. In einem weiteren Versuch (Versuch 72) wurde Silbertetrathiodphosphat mit einem großen Überschuß an $((\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in $(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ bei 90° mehrere Stunden lang behandelt. Auch bei diesen Versuchen fand jedoch keine Reaktion statt, wie die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zeigte. Bei den angewandten Bedingungen reagierte Silbertetrathiodphosphat nicht mit Trimethylchlorsilan.

3. Umsetzung von Silbertetrathiodphosphat mit Trimethyljodsilan.

Da bei der Reaktion



Silberhalogenid entsteht, kann eine Umsetzung mit Trimethyljodsilan, die ein schwerer lösliches Silbersalz zur Folge hat, leichter zum Ziel führen, als eine Umsetzung mit Trimethylchlorsilan. In einem Versuch (Versuch 73) wurden die äquivalenten Mengen an Silbertetrathiodphosphat und Trimethyljodsilan in Hexamethylsiloxan am Rückflußkühler erhitzt. Zur Vermeidung des Zerfalls von $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ durch Lichteinwirkung wurde eine mit Asbest umwickelte Apparatur verwendet. Nach Beendigung des Versuchs setzte sich aus dem dunkelbraunen Reaktionsgemisch ein hellgelbes Produkt ab, das sich als Ag_3PS_4 erwies. Das Trimethyljodsilan hatte sich teilweise zersetzt. Silbertetrathiodphosphat hatte also weder mit Trimethylchlorsilan noch mit Jodsilan zu dem erwarteten Trimethylsilylester der Tetrathiodphosphorsäure reagiert.

C. Beschreibung der Versuche.

1. Versuche zur Thiolyse von Phosphorthiohalogeniden.

Versuch 1.

Zweck: Es sollte ermittelt werden, ob bei der Behandlung von SPCl_3 mit H_2S Chlorwasserstoff abgespalten wird.

Durchführung: In eine auf -78° abgekühlte ätherische Lösung von 1 ml SPCl_3 wurde etwa 1 Stunde lang H_2S eingeleitet. Die Lösung wurde anschließend auf eine Temperatur von -25° gebracht, bei der durch kurzes Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe der größte Teil des Schwefelwasserstoffs abgezogen wurde. Die Reaktionsfalle wurde nun mit einer trockenen Kühlfalle verbunden, die in einem Kältebad von -78° steckte. Aus der Lösung in der Reaktionsfalle konnte nun bei der Reaktion entstandener Chlorwasserstoff mit dem Äther in die trockene Falle kondensiert werden. Das Kondensat wurde mit Wasser versetzt, zur Oxydation noch vorhandenen Schwefelwasserstoffs mit HNO_3 konz. erwärmt und auf die Ionen Cl^- und PO_4^{3-} geprüft.

Ergebnis: Die Lösung enthielt keine Phosphationen, bei der Prüfung auf Chloridionen mit AgNO_3 in salpetersaurer Lösung entstand für schwache Trübung.

Versuch 2.

Zweck: Es sollte geprüft werden, ob bei längerem Behandeln von SPCl_3 mit H_2S Chlorwasserstoff entwickelt wird.

Durchführung: Wie in Versuch 1 wurde eine ätherische Lösung von SPCl_3 mit H_2S versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Prüfung auf PO_4^{3-} und Cl^- wie in Versuch 1 beschrieben vorgenommen.

Ergebnis: Die Lösung enthielt weder Phosphat - noch Chloridionen. Phosphorthiochlorid hat mit H_2S bei -78° in ätherischer Lösung nicht reagiert.

Versuch 3.

Zweck: Versuch einer Umsetzung von SPCl_3 mit Schwefelwasserstoff ohne Lösungsmittel.

Durchführung: 2 ml SPCl_3 wurden auf -78° abgekühlt, anschließend wurden etwa 50 ml flüssigen Schwefelwasserstoffs aufkondensiert. Die Lösung von SPCl_3 in H_2S wurde in einem Zeitraum von etwa 48 Stunden auf -25° erwärmt. Bei -25° befanden sich etwa noch 5 ml H_2S in der Kühlfalle. Nun wurde im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, das am Boden der Kühlfalle liegende Öl mit Brom versetzt, nach dem Verdampfen des Broms einige Minuten lang mit 2 ml einer Lösung von JCl_3 in HCl konz. erwärmt, zur Trocknung eingedampft, mit Wasser aufgenommen und analysiert.

Ergebnis: Die Analyse ergab ein Verhältnis $\text{P} : \text{S} = 1 : 0,98$. SPCl_3 reagierte nicht mit flüssigem Schwefelwasserstoff.

Versuch 4.

Zweck: Versuch der Thiolyse von SPCl_3 im geschlossenen Rohr.

Durchführung: Ein Bombenrohr wurde unter Feuchtigkeitsausschluß auf -180° abgekühlt. Nach dem Eintragen von 2 ml SPCl_3 wurde H_2S aufkondensiert und das Rohr zugeschmolzen. Nach 48 stündigem Einwirken von H_2S auf SPCl_3 bei Zimmertemperatur (etwa 25°) wurde das Rohr wieder abgekühlt und geöffnet.

Ergebnis: An der Glaswand hatten sich geringe Mengen einer gelben Substanz abgeschieden, die nach dem Abziehen von Schwefelwasserstoff als Schwefel identifiziert wurden. Der vom Schwefelwasserstoff befreite Rückstand wurde mit Äther aus dem Rohr gespült und nach dem Entfernen des Äthers durch Schmelzpunktbestimmung als SPCl_3 erkannt. SPCl_3 hatte sich im geschlossenen Rohr bei 25° nicht mit H_2S umgesetzt.

Versuch 5.

Zweck: Umsetzung von SPCl_3 mit NaSH .

Durchführung: 2 ml SPCl_3 (19,2 mmol) und 3,26g NaSH (58 mmol) wurden in eine Kühlfalle gebracht. Nun wurde bei -70° Schwefelwasserstoff aufkondensiert. Bei der gleichen Temperatur wurde das Gemisch etwa 1 Stunde lang mechanisch gerührt. Der dabei entweichende Schwefelwasserstoff wurde durch eine an einem seitlichen Ansatz befindliche Kapillare abgelassen. Der Schwefelwasserstoff wurde nach Beendigung des Versuchs im Vakuum abgezogen. Am Boden der Kühlfalle befand sich als Rückstand eine weiße,

feuchte Masse, aus der beim Erwärmen im Vakuum SPCl_3 abgezogen werden konnte.

Ergebnis: SPCl_3 reagierte in Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel nicht mit NaSH.

Versuch 6.

Zweck: Umsetzung von SPCl_3 mit NaSH in Petroläther bei 80° .

Durchführung: In eine Lösung von 3 ml SPCl_3 (28,8 mmol) in 50 ml Petroläther (kp $80 - 120^\circ$) wurden 5 g NaSH (87 mmol) eingebracht. Das Gemisch befand sich in einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler verbunden war und einen Rühraufsatz trug. Unter mechanischem Rühren wurde das Gemisch im Wasserbad auf 80° erwärmt. Das Rühren wurde ungefähr 3 Stunden lang fortgesetzt. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Petroläther im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand zeigte nach mehrmaligem Auswaschen mit Äther keine Reaktion auf Chloridionen. Bei einer Reaktion im erwarteten Sinn hätte der Reaktionsrückstand aus NaCl bestehen, oder bei nicht vollständiger Reaktion mindestens solches enthalten müssen.

Ergebnis: SPCl_3 hat sich auch bei 80° in Petroläther nicht mit Natriumhydrogensulfid umgesetzt.

2. Versuche zur Thiolyse von Phosphorthiobromid.

Versuch 8.

Zweck: Thiolyse von SPBr_3 in flüssigem H_2S .

Durchführung: Etwa 2 g SPBr_3 wurden auf -78° abgekühlt. Nach zweistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde die Lösung innerhalb von 48 Stunden auf 25° erwärmt. Nun wurde der Schwefelwasserstoff abgezogen, wobei in der Kühlfalle ein gelbes Öl zurückblieb. Das Öl war klar, es enthielt keine Zersetzungsprodukte. Die Analyse ergab ein Verhältnis von P : S = 1 : 1.

Ergebnis: SPBr_3 reagierte in der Kälte nicht mit H_2S .

Versuch 7.

Zweck: Umsetzung von SPCl_3 mit KSH in Äther.

Durchführung: 5,3 g Kalium (136 mmol) wurden in feinen Scheiben in Äther eingetragen. Nun wurde das Reaktionsgefäß, ein Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, mit dem Kipp'schen Apparat verbunden und das Kalium so lange einem mäßigen H_2S -Strom ausgesetzt, bis es vollständig zu KSH oxydiert war. Das Gaseinleitungsrohr wurde nun gegen einen Tropftrichter ausgewechselt. Es wurden 4,8 ml (7,7g, 45 mmol) SPCl_3 zur mechanisch gerührten Aufschlämmung von KSH in Äther getropft. Nachdem bei Zimmertemperatur keine Reaktionserscheinungen zu beobachten waren, wurde im Wasserbad etwa 1 Stunde lang auf 30° erwärmt. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Reaktionsprodukt filtriert, der Niederschlag wurde mit Äther mehrmals gewaschen. Er enthielt Sulfidionen, aber kein Halogen. Das Filtrat wurde nach dem Abziehen des Äthers destilliert, wobei es bis auf einen kleinen Rückstand überging. Der Rückstand enthielt kein Sulfid, er war ein Zersetzungsprodukt von SPCl_3 .

Ergebnis: SPCl_3 reagiert bei einstündigem Erwärmen mit KSH in Äther nicht unter Abspaltung von Chlor.

Versuch 9.

Zweck: Thiolyse von SPBr_3 im geschlossenen Rohr.

Durchführung: In ein Bombenrohr wurden 2g SPBr_3 eingetragen. Nach dem Abkühlen in flüssiger Luft wurde H_2S aufkondensiert und das Rohr zugeschmolzen. Beim Erwärmen auf 30° bildete sich im Rohr eine klare Lösung von SPBr_3 in H_2S . nach 4 tägigem Stehen wurde das Rohr in der Kälte geöffnet, auf 25° erwärmt und bis zur Entfernung des H_2S an die Wasserstahlpumpe angeschlossen. Als Rückstand blieb SPBr_3 .

Ergebnis: Im geschlossenen Rohr bei 30° erfolgte keine Thiolyse von SPBr_3 .

Versuch 10.

Zweck: Umsetzung von Phosphorthiobromid mit Natriumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung.

Durchführung: In eine frischbereitete Lösung von NaSH in Alkohol wurde SPBr_3 eingetragen. Die Lösung wurde bei 25° zwei Stunden lang mechanisch gerührt. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Lösung mit trockenem Äther versetzt, um den größten Teil des NaSH aus der alkoholischen Lösung abzuscheiden. Das Filtrat des NaSH-Niederschlags wurde im Vakuum von Alkohol und Äther befreit. Zurück blieb eine feuchte weiße Substanz, aus der sich SPBr_3 ausäthern ließ.

Ergebnis: SPBr_3 hatte sich bei Zimmertemperatur nicht mit NaSH umgesetzt.

Versuch 11.

Zweck: Umsetzung von SPBr_3 mit NaSH in flüssigem H_2S .

Durchführung: Auf 2,73g SPBr_3 (9 mmol) und 1,51g NaSH (27 mmol) wurde bei -78° H_2S kondensiert. Die Mischung wurde nun mechanisch gerührt, bis die Temperatur des Kühlbads -55° erreicht hatte. Anschließend wurde bei -25° der Schwefelwasserstoff abgezogen und der Rückstand in der Kühlfalle untersucht, der wie bei Versuch 9 aus SPBr_3 und NaSH bestand.

Ergebnis: Auch in flüssigem Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel fand keine Reaktion zwischen SPBr_3 und NaSH statt.

Versuch 12.

Zweck: Umsetzung von NaSH mit SPBr_3 in ätherischer Lösung.

Durchführung: 1,95g SPBr_3 (6,4 mmol) wurden in Äther gelöst. Nach dem Hinzufügen von 1,1g (19,5 mmol) NaSH wurde das Gemisch kräftig gerührt, wobei die Temperatur langsam von -25° auf $+20^\circ$ erhöht wurde. Nach dem Abziehen des Äthers lagen SPBr_3 und NaHS unverändert nebeneinander vor.

Ergebnis: In Äther als Reaktionsmedium fand keine Reaktion zwischen SPBr_3 und NaSH statt.

3. Thiolyse von Thiophosphorhalogeniden unter Verwendung basischer Amine.

Versuch 13.

Zweck: Thiolyse von SPCl_3 mit Triäthylammoniumsulfid in flüssigem Schwefelwasserstoff.

Durchführung: 10 ml Triäthylamin (72 mmol) wurden in einer Falle auf -78° abgekühlt. Dazu wurden etwa 10 ml H_2S kondensiert. Der große Überschuß an H_2S sollte die Bildung von Triäthylammoniumhydrogensulfid bevorzugen. Nach kurzer Einleitungsdauer setzte sich ein weißer Niederschlag ab. Nach dem Hinzufügen von 1 ml SPCl_3 wurde das Gemisch etwa 1 Stunde lang gerührt. Anschließend wurden Schwefelwasserstoff und Triäthylamin im Vakuum abgezogen. Als Rückstand blieb eine trockene Salzmasse, die sich leicht in Wasser löste und aus Phosphor, Schwefel, Chlor und Triäthylamin bestand. Das Salz wurde mit Na_2O_2 aufgeschlossen, in der Aufschlußlösung wurden Phosphor und Schwefel quantitativ bestimmt.

Ergebnis: Es ergab sich ein Verhältnis von $\text{P} : \text{S} = 1 : 1$. SPCl_3 hatte sich mit Triäthylamin zu einer Anlagerungsverbindung umgesetzt, ohne mit H_2S zu reagieren.

Versuch 14.

Zweck: Wie in Versuch 13, mit veränderten Mengenverhältnissen.

Durchführung: 2 ml SPCl_3 (19,2 mmol) wurden mit 8 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (57,6 mmol) wie in Versuch 34 beschrieben, behandelt.

Ergebnis: SPCl_3 hatte sich mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ zu einem Anlagerungsprodukt umgesetzt, in dem sich Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 befanden. Als Verhältnis P : Cl : N ergab sich 1 : 3 : 3. Die Verwendung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ führte nicht zur Thiolyse.

Versuch 15.

Zweck: Thiolyse von SPCl_3 unter Verwendung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in ätherischer Lösung.

Durchführung: 2 ml SPCl_3 wurden in 20 ml Äther gelöst, die Lösung mit 8,9 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ versetzt und auf -78° abgekühlt. In diese Lösung wurde nun H_2S einkondensiert. Nach einstündigem, kräftigem Rühren, wobei die Lösung klar blieb, wurde auf -20° erwärmt, H_2S und Äther wurden im Vakuum entfernt, in eine Kühlfalle kondensiert und analysiert. Die Lösung enthielt weder Phosphor noch Schwefel.

Ergebnis: SPCl_3 und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ reagierten quantitativ zu einem Produkt $\text{SPCl}_3 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

Versuch 16.

Zweck: Umsetzung von SPBr_3 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

Durchführung: In eine Lösung von 4,83 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (35,1 mmol) in 20 ml Äther wurden bei -78° 20 ml H_2S einkondensiert. Dazu wurden 3,59 g SPBr_3 (11,8 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 1 Stunde lang mechanisch gerührt. Nach dem Abziehen von Schwefelwasserstoff und Äther, der in eine Kühlfalle kondensiert wurde, schied sich ein gelber Niederschlag aus. Das Kondensat wurde auf Phosphor geprüft, der Niederschlag analysiert.

Ergebnis: SPBr_3 hatte sich, wie SPCl_3 , mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ quantitativ zu einer Additionsverbindung umgesetzt.

Versuch 17.

Zweck: Thiolyse von SPCl_3 unter Zusatz von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

Durchführung: Eine Lösung von 2 ml SPCl_3 in Äther wurde mit H_2S gesättigt. Nun wurden 16 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ eingetragen. Sofort fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach einer Stunde kräftigen Rührens wurde bei -40° der größte Teil des Schwefelwasserstoffs abgezogen. Das Reaktionsgemisch wurde nun in einer Umkehrfritte filtriert, der Niederschlag mehrmals mit kaltem Äther ausgewaschen, getrocknet und analysiert. Das Salz enthielt weder Phosphor noch Schwefel, es bestand aus Triäthylammoniumhydrogenchlorid. Das Filtrat wurde eingeeengt, wobei sich wieder ein Niederschlag bildete, der Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 enthielt. Der Niederschlag war schmierig, er ließ sich im Vakuumexsikkator über CaCl_2 nicht trocknen.

Ergebnis: Phosphorthiochlorid reagierte in ätherischer Lösung mit Triäthylamin unter Abspaltung von Chlor zu einem Anlagerungsprodukt.

Versuch 18.

Zweck: Das in Versuch 17 entstandene Reaktionsprodukt sollte auf seinen Stickstoff- und Chlorgehalt untersucht werden.

Durchführung: Phosphorthiochlorid wurde, wie in Versuch 17 beschrieben, mit Triäthylamin in ätherischer Lösung behandelt. Trotz gleicher Versuchsbedingungen entstanden bei mehreren Ansätzen Produkte mit verschiedenem Gehalt an Chlor und Stickstoff. Wurde bei den Versuchen die Menge des eingesetzten Triäthylamins variiert, so enthielt das entstandene Produkt bei Erhöhung des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ weniger Chlor. Jedoch konnte auch bei großem Triäthylaminüberschuß kein halogenfreies Produkt erhalten werden.

Ergebnis: SPCl_3 reagierte mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ auch bei gleichen Versuchsbedingungen zu Produkten verschiedener Zusammensetzung.

Versuch 19.

Zweck: Umsetzung von SPCl_3 mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in ätherischer Lösung.

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler und Rühraufsatz verbunden war, wurde 23g $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ (150ml) mit 100 ml Äther übergossen. Nachdem das Gemisch in einem Eisbad auf 0° abgekühlt worden war, wurden unter Rühren 2 ml SPCl_3 (8,5g, 50 mmol) zugetropft. Beim Einbringen von SPCl_3 erwärmte sich weder das Reaktionsgefäß, noch zeigten sich andere Reaktionserscheinungen. Es entstand im Verlauf einer Stunde eine hellgelbe Emulsion. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde der Rückflußkühler gegen einen Liebigkühler ausgetauscht und der Äther am Wasserstrahlvakuum abgezogen. Zurück blieb eine feuchte gelbe Masse, aus der im Vakuum bei leichtem Erwärmen SPCl_3 abdestillierte. Der hellgelbe Rückstand erwies sich als Kalium-xanthogenat.

Ergebnis: In ätherischer Lösung bei 0° wird SPCl_3 von $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ nicht angegriffen.

Versuch 20.

Zweck: Wie Versuch 18, in CS_2 als Lösungsmittel.

Durchführung: Wie in Versuch 18 beschrieben, wurde SPCl_3 , diesmal in 100 ml CS_2 mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ behandelt. Es entstand dabei eine trübe, gelbe Lösung. Auch bei diesem Versuch waren keine Reaktionserscheinungen zu bemerken. Nach Abbruch des Versuchs wurde der Schwefelkohlenstoff abgezogen, aus der zurückgebliebenen feuchten Masse wurde SPCl_3 abdestilliert.

Ergebnis: Zwischen SPCl_3 und $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ fand in Schwefelkohlenstofflösung keine Reaktion statt.

Versuch 21.

Zweck: Umsetzung zwischen SPCl_3 und $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in ätherischer Lösung bei 34° .

Durchführung: In eine Aufschlämmung von $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in Äther wurde bei siedendem Äther (34°) SPCl_3 langsam eingetropft. Nach etwa 1/2 stündigem Erwärmen färbte sich die Lösung dunkelbraun. Der

Versuch wurde nach einer Stunde abgebrochen, der Äther bei Zimmertemperatur in Wasserstrahlvakuum in eine gekühlte Auffangfalle abgezogen und anschließend destilliert, wobei als Rückstand SPCl_3 blieb. SPCl_3 konnte auch aus dem festen Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Das zurückbleibende feste Produkt, eine bräunliche, zähe Masse, aus der CS_2 entwich, erwies sich als ein Zersetzungsprodukt des eingesetzten $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$: nach mehrmaligem Auswaschen mit CS_2 ließ sich weder Phosphor noch Halogen nachweisen, in CS_2 hatte sich SPCl_3 gelöst.

Ergebnis: In siedendem Äther eine Stunde lang behandelt, reagierte SPCl_3 nicht mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$.

Versuch 22.

Zweck: Thiolyse von SPCl_3 mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in CS_2 bei 40° .

Durchführung: Zu einer Suspension von $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in CS_2 wurde bei 40° SPCl_3 im Molverhältnis $\text{SPCl}_3 : \text{KSCSOC}_2\text{H}_5 = 1 : 3$ eingetropft. Die Mischung wurde 2 Stunden lang am Sieden gehalten, während kräftiges Rühren für eine möglichst feine Verteilung des ungelösten $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ sorgte. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde filtriert, der Niederschlag mehrmals mit kaltem CS_2 gewaschen, scharf abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Filtrat wurde destilliert, wobei nach dem Übergehen des Schwefelkohlenstoffs SPCl_3 bei 122° destillierte. Der getrocknete Rückstand wurde auf Phosphor und Chlor ohne Ergebnis geprüft.

Ergebnis: Nach 2 stündigem Behandeln in siedendem CS_2 ließen sich SPCl_3 und $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ unverändert zurückgewinnen.

Versuch 23.

Zweck: Umsetzung von SPCl_3 mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in direkter Einwirkung.

Durchführung: In einem mit KPG-Rührer und Rückflußkühler versehenen Kolben wurde 1 g $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ mit 10 ml SPCl_3 (50-facher Überschuß an SPCl_3) übergossen. Das Gemisch wurde unter kräftigem Rühren im Wasserbad langsam erwärmt. Bei steigender Temperatur wurde die Menge des nicht gelösten $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ geringer. Bei 80° hatten sich etwa 75% des eingesetzten $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ gelöst. Der

Versuch wurde nach einstündigem Erhitzen auf 80° abgebrochen, das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde durch Filtration und anschließende Destillation getrennt.

Ergebnis: Nach 2 stündigem Erhitzen auf 80° lagen SPCl_3 und $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ unverändert nebeneinander vor.

Versuch 24.

Zweck: Wie in Versuch 23, bei 122° .

Durchführung: Wieder wurde, wie in Versuch 23, 1g $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ mit 10 ml SPCl_3 übergossen. Das Gemisch wurde nun erhitzt und eine Stunde lang am Sieden gehalten. Es entstand eine gelbe Lösung mit wenig ungelöstem $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$, das sich nach dem Abkühlen wieder ausschied, wobei die überstehende Lösung ihre gelbe Farbe behielt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, der gelbe Niederschlag mehrmals mit CS_2 ausgewaschen, getrocknet und analysiert. Er enthielt Kalium und Schwefel, aber weder Phosphor noch Chlor. Es handelte sich also nicht um ein Reaktionsprodukt, sondern um nicht umgesetztes Kaliumxanthogenat. Die gelbe Flüssigkeit wurde destilliert, bei Normaldruck ging der größte Teil bei 122° als SPCl_3 über. Zurück blieben einige Tropfen eines gelben Öls mit unangenehmem Geruch. Das Öl zersetzte sich nur langsam in kaltem, etwas schneller in heißem Wasser und enthielt Phosphor, Chlor und Schwefel.

Ergebnis: Nach einstündigem Erhitzen auf 122° waren aus $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ und SPCl_3 einige Tropfen eines Thiolyseprodukts entstanden.

Versuch 25.

Zweck: Thiolyse von SPCl_3 durch mehrstündiges Erhitzen auf 122° .

Durchführung: $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ wurde mit großem Überschuß an SPCl_3 2 Stunden lang am Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Der Niederschlag wurde getrocknet und mehrmals mit Alkohol ausgeschüttelt. Der alkoholunlösliche Teil, eine zähe, braune Masse, die nach längerem Stehen an der Luft zu einer harten, glasartigen Substanz erstarrte, enthielt Phosphor und Chlor. Die Abwesenheit von Schwefel ließ auf ein Zersetzungsprodukt des Phosphorthiochlorids schließen. Das Extrakt, eine farblose alkoholische Lösung, ließ nach dem Ab-

ziehen des Alkohols eine braune Masse zurück, die sich nur schwer trocknen ließ. Eine Probe der Substanz wurde mit Na_2O_2 aufgeschlossen und die Aufschlußlösung auf ihren Gehalt an Phosphor, Chlor und Schwefel untersucht. Die Phosphatlösung wurde aus saurer, MgCl_2 enthaltender Lösung durch Fällern von NH_4MgPO_4 mit Ammoniak durchgeführt. Der Niederschlag wurde wegen der großen Konzentration der Analysenlösung an Natriumionen umgefällt. Die Sulfatbestimmung erfolgte aus salzsaurer Lösung mit BaCl_2 , Chlor wurde aus salpetersaurer Lösung mit AgNO_3 gefällt. Das Analysenergebnis erbrachte das Verhältnis von Phosphor zu Chlor zu Schwefel wie 1 : 1,8 : 2,4. Die Substanz enthielt 8,3% Phosphor, 16% Schwefel und 23% Chlor.

Das Filtrat, eine klare, gelbe Lösung wurde zunächst durch Destillation bei Normaldruck vom SPCl_3 -Überschuß befreit. Die anschließende Destillation des Reaktionsprodukts erfolgte im Ölpumpenvakuum. Die erste Fraktion, mit dem Siedepunkt $\text{kp}_3 = 30$ bis 60° war eine gelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei nochmaligem Destillieren bei 60° überging. Die Flüssigkeit reagierte mit Wasser nur langsam, mit HNO_3 konz. unter starkem Erwärmen und stürmischer NO -Entwicklung. Zur Analyse wurde das Öl mit Na_2O_2 aufgeschlossen und Phosphor, Schwefel und Chlor auf beschriebene Weise bestimmt. Es enthielt 15,5% Phosphor, 28% Schwefel und 28,4% Chlor. Das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander war $\text{P} : \text{S} : \text{Cl} = 1 : 1,73 : 1,6$.

Die 2. Fraktion ging zwischen $120 - 125^\circ$ über, eine Refraktion brachte einen Siedepunkt von $\text{kp}_3 = 120 - 123^\circ$. Die Substanz, ein übelriechendes, an der Luft rauchendes Öl, löste sich in Wasser nur langsam unter Trübung auf. Mit HNO_3 reagierte es heftig unter NO -Entwicklung. Die Analyse wurde nach der Oxydation mit Na_2O_2 in der Bombe wie beschrieben durchgeführt. Es ergab sich ein Verhältnis von $\text{P} : \text{S} : \text{Cl} = 1 : 4 : 1,5$, und die prozentualen Anteile an der Substanz von Phosphor zu 10%, Schwefel 23,5% und Chlor 17%.

Ergebnis: Nach mehrstündigem Erhitzen reagierte Phosphorthiochlorid mit Kaliumxanthogenat zu einem festen Produkt der Zusammensetzung $\text{P} : \text{S} : \text{Cl} = 1 : 1,8 : 2,4$ und zu zwei gelben öligen Flüssigkeiten mit dem Siedepunkt $\text{kp} = 60^\circ$ und $\text{kp}_3 = 120^\circ$ und der Zusammensetzung $\text{P} : \text{S} : \text{Cl} = 1 : 1,73 : 1,6$ und $1 : 4 : 1,5$.

Versuch 26.

Zweck: Wiederholung des Versuchs 25 zur Verbesserung der Ausbeute und zur Bestätigung der Ergebnisse.

Durchführung: Phosphorthiochlorid und Kaliumxanthogenat wurden am Rückflußkühler 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde wie im vorhergehenden Versuch in eine feste und in eine flüssige Substanz getrennt. Das feste Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol extrahiert. Der Rückstand wurde auf Phosphor, Schwefel, Chlor und Kalium geprüft, wobei sämtliche Reaktionen positiv verliefen. Er bestand aus einem Zersetzungsprodukt des Phosphorthiochlorids und aus KCl , das bei der Reaktion entstanden war. Auf eine quantitative Analyse wurde verzichtet. Der alkohollösliche Teil des Reaktionsprodukts, eine zähe braune Masse, wurde getrocknet und analysiert. Die dabei erhaltenen Werte wichen erheblich von denen des Versuchs 25 ab. Die Substanz enthielt 4% Phosphor, 27% Schwefel und 10% Chlor. Offensichtlich handelt es sich bei der festen Masse um ein Gemisch von Zersetzungsprodukten aus $SPCl_3$, $KSCSOC_2H_5$ und $SPCl(SCSOC_2H_5)$ verschiedener Zusammensetzungen.

Das bei der Reaktion entstandene Öl wurde unter Normaldruck destilliert, wobei das überschüssige $SPCl_3$ überging. Das zurückbleibende Öl, etwa 5 ml wurde im Ölpumpenvakuum destilliert. Die erste Fraktion, eine hellgelbe Flüssigkeit ging zwischen 35 und 70° über. Bei der Refraktion ging bei Zimmertemperatur eine farblose Flüssigkeit, $SPCl_3$ über, der Siedepunkt des Öls erhöhte sich auf 80°. Bei nochmaliger Refraktion schied sich wieder $PSCl_3$ ab und der Siedepunkt lag zwischen 110 und 120°. Damit war erwiesen, daß es sich bei der vermeintlich niedrig siedenden Fraktion bei Versuch 25 um ein Gemisch aus $SPCl_3$ und einem Gemisch aus $SPCl(SCSOC_2H_5)_2$ und $SPCl_2SCSOC_2H_5$ handelte. Die zweite Fraktion ging bei 120-123° über, ein wie in Versuch 24 beschriebenes gelbes Öl von unangenehmem Geruch. Die quantitative Analyse, hatte das Ergebnis 9% Phosphor, 43,1% Schwefel und 16,8% Chlor. Das Ergebnis des Versuchs 25 wurde also bei dieser Substanz bestätigt.

Ergebnis: Bei der Wiederholung des Versuchs 25 erwies sich bei den entstandenen festen Produkten, daß sie aus Zersetzungsprodukten aus Ausgangsprodukten und Reaktionsprodukten handelt. Eines der in Versuch 25 analysierten Öls konnte als ein Gemisch aus

SPCl_3 und dem höher siedendem Reaktionsprodukt erkannt werden. Die Analysenergebnisse dieser höhersiedenden Substanz wurden bestätigt.

Versuch 27.

Zweck: Darstellung von $\text{SPCl}(\text{SCSOC}_2\text{H}_5)_2$ aus SPCl_3 und $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ durch erhöhte Reaktionsdauer.

Durchführung: 10g $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ wurden mit 50 ml SPCl_3 übergossen, das Gemisch wurde 6 Stunden lang am Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches lag, wie bei Versuch 25 und 26 eine feste, braune Masse mit überstehender gelber Lösung vor. Die feste Masse wurde gewaschen, getrocknet und mit Alkohol extrahiert. Der Auszug wurde vom Alkohol befreit, getrocknet und analysiert. Das Analysenergebnis, 14% Phosphor, 23% Schwefel und 9% Chlor stimmte mit keinem der beiden vorhergehenden Versuche überein. Es handelte sich um Zersetzungsprodukte verschiedener Zusammensetzung.

Nach dem Abziehen des überschüssigen SPCl_3 wurde das zurückbleibende Öl destilliert. Es ging bei kp_3 120 - 125° über. Die Analyse erbrachte das Ergebnis 10,4% Phosphor, 43% Schwefel und 16,4% Chlor.

Ergebnis: Bei sechsstündigem Einwirken von $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ entstand ein Gemisch aus $\text{SPCl}(\text{SCSOC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{SPCl}_2\text{SCSOC}_2\text{H}_5$.

Versuch 28.

Zweck: Wie in Versuch 27, Einwirkung von SPCl_3 auf $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ bei verlängerter Versuchsdauer.

Durchführung: Wie in Versuch 27 beschrieben, wurde $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ mit SPCl_3 8 Stunden lang behandelt.

Ergebnis: Im Vergleich zu den Versuchen 26 und 27 war eine größere Menge an festem Reaktionsprodukt ausgefallen. Die Menge des entstandenen Öls hatte sich kaum merklich vergrößert. Es ging bei 3 Torr zwischen 120 und 125° über und enthielt 10,6% Phosphor, 43,6% Schwefel und 16,7% Chlor. Bei den Versuchen, SPCl_3 mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ umzusetzen, war ein Öl entstanden, das zusammenfassend dargestellt nach den Ergebnissen von 4 Analysen folgende Zusammensetzung hat:

	% Phosphor	% Schwefel	% Chlor
1.	10	43,5	17
2.	9,6	43,1	16,8
3.	10,4	43,0	16,4
4.	10,6	43,6	16,7
Mittelwert	10,1	43,3	16,7.

Versuch 29.

Zweck: Thiolyse von Phosphoroxychlorid mit Schwefelwasserstoff.

Durchführung: OPCl_3 wurde in einer Kühlfalle auf -65° abgekühlt. In die erstarrte Masse wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich das gesamte OPCl_3 in flüssigem Schwefelwasserstoff befand. Nun wurde das Reaktionsgefäß langsam bis auf 5° erwärmt, wobei nur ein Teil des H_2S entwich. Als sich keine Reaktionserscheinungen zeigten, wurde unter Einleiten eines kräftigen H_2S -Stroms am Wasserbad bis auf 80° erwärmt. Der entweichende Schwefelwasserstoff wurde in Natronlauge aufgefangen. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, an der Wasserstrahlpumpe von H_2S befreit und destilliert. Bis auf einen kleinen Rückstand ging die Flüssigkeit bei 108° über, das eingesetzte OPCl_3 befand sich unverändert in der Kühlfalle. Der Rückstand enthielt keinen Schwefel, er war ein Zersetzungsprodukt von SPCl_3 . In der Natriumsulfidlösung befanden sich nur Spuren von Chlorionen.

Ergebnis: OPCl_3 wurde in Schwefelwasserstoff nicht thiolytisiert.

Durchführung des Versuchs in ätherischer Lösung: Nun wurde OPCl_3 in einer ätherischen Lösung von H_2S 1 Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Nach Beendigung des Versuchs konnten das eingesetzte OPCl_3 durch Destillation zurückgewonnen werden. Die durch das Auffangen von H_2S in NaOH -Lösung entstandene Natriumsulfidlösung enthielt kein Chlor.

Ergebnis: Auch in ätherischer Lösung reagierte OPCl_3 nicht mit Schwefelwasserstoff.

Versuch 30.

Zweck: Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Natriumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung.

Durchführung: 3,8g Natrium wurden in 100 ml absoluten Alkohol

eingetragen. Die abgekühlte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt. In diese alkoholische Lösung von 9,35g (163 mmol) wurden nun bei 0° 5 ml OPCl_3 (54 mmol) langsam eingetropft. Das Gefäß erwärmte sich bei der nun eintretenden stürmischen Reaktion, während der sich die Lösung durch Abscheidung von Schwefel trübte. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert, der Niederschlag bestand aus Schwefel und NaCl. Bei der Destillation ging zunächst Alkohol, dann bei 210 - 220° Phosphorsäuretriäthylester über.

Ergebnis: In alkoholischer Lösung reagiert OPCl_3 unter Alkoholyse in stürmischer Reaktion zu Phosphorsäuretriäthylester. Das gelöste NaSH wurde durch den bei der Alkoholyse freiwerdenden Chlorwasserstoff zersetzt.

Versuch 31.

Zweck: Umsetzung von POCl_3 mit KSH in ätherischer Lösung.

Durchführung: 6,3g Kalium wurden in einer Kühlfalle in getrockneten Äther eingetragen. Nun wurde H_2S eingeleitet, bis das gesamte Kalium zu KSH reagiert hatte. Anschließend wurden bei 0° unter kräftigem Rühren 5 ml OPCl_3 zugetropft. Nachdem beim Zutropfen des OPCl_3 keine Reaktionserscheinungen aufgetreten waren, wurde das Gemisch am Wasserbad bis auf 30° erwärmt. Nach etwa 1 Stunde wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch filtriert. Das Filtrat, eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nach dem Abziehen des Äthers destilliert. Es bestand aus OPCl_3 und einer festen, zähen Masse, einem Zersetzungsprodukt des OPCl_3 . Der Niederschlag wurde einmal mit Eiswasser, dann mehrmals mit Alkohol gewaschen. Er enthielt Phosphor und Schwefel, jedoch kein Chlor. Die quantitative Analyse erbrachte nach dem Aufschluß mit Na_2O_2 ein Verhältnis von Phosphor zu Schwefel = 1 : 2,5. Die Substanz enthielt 15% Phosphor und 33% Schwefel.

Der Versuch wurde wiederholt: die feste Substanz wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol scharf mit Aceton abgesaugt und sofort analysiert. Nun ergab sich ein Verhältnis von P : S = 1 : 2,8 bei einem Gehalt von 12% Phosphor und 35% Schwefel. 2 weitere Versuche brachten ähnliche Werte, der Mittelwert lag nach 4 Analysen bei 12% Phosphor und 34,5% Schwefel. Das nach Ablauf der Reaktion in erwarteter Weise entstehende $\text{K}_3\text{S}_3\text{PO}$ hat die

Zusammensetzung 11,6% Phosphor und 37% Schwefel.

Ergebnis: Phosphoroxychlorid reagiert in ätherischer Lösung mit KSH unter Bildung von Kaliumtrithiophosphat. Die Analysenergebnisse:

Analyse	% Phosphor	% Schwefel
1	15	33
2	12	35
3	9,3	32
4	10,1	38
Mittelwert:	12	34,5
berechneter Wert:	11,6	37.

Versuch 32.

Zweck: Thiolyse von OPOCl_2 mit H_2S .

Durchführung: Die Lösung von 3g OPOCl_2 in Äther wurde in einer Kühlfalle auf -20° abgekühlt und einem mäßigen H_2S -Strom ausgesetzt. Der aus der Kühlfalle entweichende H_2S wurde in Natronlauge aufgefangen. Der Natriumsulfidlösung wurden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen, die nach der Oxydation auf Chloridionen geprüft wurden. Bei einer positiv verlaufenden Reaktion sollte die Versuchstemperatur nicht weiter erhöht werden. Nachdem 3 Proben, in Zeitabständen von je 20 Minuten ergebnislos waren, wurde die Temperatur auf 0° erhöht. Als auch nach 1 Stunde bei 0° noch kein Chloridion nachzuweisen war, wurde die Temperatur auf 20° erhöht, nach einer weiteren Stunde auf 30° . Nach insgesamt 4 Stunden Einleiten wurde der Versuch abgebrochen. In der Auffanglösung war nun die Reaktion auf Cl^- positiv. Da die Möglichkeit bestand, daß OPOCl_2 , bei einer Temperatur nahe am Siedepunkt des Lösungsmittels mit Äther in die Auffanglösung gelangen konnte, wurde die Lösung auch auf Phosphationen untersucht. Die positive Reaktion auf PO_4^{3-} zeigte, daß die Chloridionen nicht als HCl abgespalten und in die Na_2S -Lösung getrieben worden waren, sondern daß mit dem Schwefelwasserstoff Dichlorphosphorsäure in die Auffanglösung gelangt war. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde es auf -30° abgekühlt, an der Wasserstrahlpumpe von Äther und H_2S befreit und analysiert.

Ergebnis: Phosphor, Chlor und Schwefel lagen im Reaktionsprodukt, im Verhältnis 1 : 2 : 0,1 vor. Diesem Ergebnis ist zu entnehmen, daß PO_2Cl_2 in ätherischer Lösung mit HS keine Thiolyse einging.

Versuch 33.

Zweck: Thiolyse von HOPOCl_2 mit H_2S in Siloxan.

Durchführung: In eine Lösung von 5g HOPOCl_2 in Siloxan wurde bei -20° H_2S eingeleitet. Eine Auffanglösung ermöglichte es, wie in Versuch 32 beschrieben, eine erfolgte Abspaltung von Cl^- infolge einer Thiolyse festzustellen. Die Proben wurden im Abstand von 30 Minuten entnommen, anschließend die Temperatur um 25° erhöht. Im Verlauf von $2\frac{1}{2}$ Stunden wurde so bei den Temperaturen -20° , 5° , 30° , 55° und 80° je 30 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abbruch des Versuchs an der Wasserstrahlpumpe von Schwefelwasserstoff und durch leichtes Erwärmen von Siloxan befreit. Zurück blieb eine leicht bräunlich gefärbte Lösung, die wenig Schwefel, HOPOCl_2 sowie dessen Zerfallsprodukt enthielt. Die quantitative Analyse, zu der die Lösung mit HNO_3 konz. oxydiert wurde, enthielt Phosphor, Chlor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1,8 : 0,2. Der etwas zu niedrige Wert für Chlor rührt von der Zersetzung der Dichlorphosphorsäure bei höherer Temperatur her. Der Schwefelgehalt der Substanz ist als Verunreinigung zu betrachten, Schwefelwasserstoff ist in Siloxan etwas löslich. Die Substanz war nicht frei von Siloxan.

Ergebnis: Bei Temperaturen bis zu 80° erfolgte in Siloxan als Lösungsmittel keine Thiolyse der Dichlorphosphorsäure. Bei dieser Temperatur ist die Dichlorphosphorsäure nicht beständig, sie zerfällt in ein Phosphorsäurechlorid, das höhermolekular ist, und keine P-S- Bindung aufweist.

Versuch 34.

Zweck: Umsetzung von HOPOCl_2 mit KSH.

Durchführung: 5,2g (132 mMol) metallisches Kalium wurde in Äther mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis es sich vollständig zu KSH umgesetzt hatte. Das ungelöste KSH wurde in dem mit Rührwerk, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben fein verteilt, anschließend wurden unter schnellem Rühren 9g (66,5 mMol) eingetropft. Das Reaktionsgefäß wurde nun in ein Wasserbad von 25° gebracht. Als sich nach einiger Zeit ein feinflockiger Niederschlag abzuscheiden begann, wurde das Wasserbad entfernt, man konnte nun ein leichtes Ansteigen der Temperatur im Reaktionsgefäß feststellen.

Das Reaktionsprodukt wurde filtriert, der Niederschlag wurde mit kaltem Äther gewaschen, getrocknet und analysiert. Es ergab sich bei der Analyse ein Verhältnis $P : S : Cl = 1 : 0,2 : 2$. Der Schwefelwert war für ein Thiolyseprodukt zu gering, es mußte sich auch nach teilweiser Thiolyse, nach dem Ersatz einer P-Cl-Bindung durch eine P-S-Bindung ein Verhältnis von $P : S = 1 : 1$ ergeben. Das Reaktionsgemisch konnte ein Gemisch aus dem Zerfallsprodukt eines Thiolyseprodukts und KCl sein oder ein Gemisch aus $KOPOCl_2$ und KSH. Beim Versetzen des festen Produkts mit Alkohol erfolgte eine heftige Reaktion unter Erwärmen: Das Produkt war ein Gemisch aus $KOPOCl_2$ und KSH, mit Alkohol erfolgte eine Alkoholyse.

Ergebnis: $HOPOCl_2$ setzt sich mit KSH in ätherischer Lösung in $KOPOCl_2$ und H_2S um. Eine Thiolyse fand bei dem Versuch nicht statt.

Versuch 35.

Zweck: Neutralisation der Dichlorphosphorsäure mit KSH.

Durchführung: In eine aus 2,4g Kalium (61,5 mMol) mit H_2S entstandene Suspension von KSH in Äther wurden bei Zimmertemperatur 8,3g $HOPOCl_2$ (61,5 mMol) getropft. Das Gemisch wurde gerührt, wobei sich das Reaktionsgefäß erwärmte. Am KSH war eine Gasentwicklung zu beobachten. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde das Reaktionsgemisch filtriert, der Niederschlag mehrmals mit kaltem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. An der Luft entwickelte das feste weiße Produkt Chlorwasserstoff und wurde dabei feucht. Drei Proben der Substanz wurden mit Na_2O_2 aufgeschlossen und analysiert. Die Prüfung der Aufschlußlösung auf SO_4^{--} Ionen verlief negativ. Die bei der Analyse erhaltenen Werte:

Analyse	% Phosphor	% Chlor
1	18	38
2	18,3	39
3	18,4	39,5
berechneter Wert	17,9	41

stimmen mit den berechneten Werten überein, wenn man berücksichtigt, daß die Substanz an der Luft unter HCl-Abspaltung leicht zersetzlich ist.

Ergebnis: $HOPOCl_2$ wird, in Äther suspendiert, von KSH neutralisiert. Das bei der Reaktion entstehende Kaliumdichlorphosphat ist weiß und

zersetzt sich unter HCl-Entwicklung an der Luft.

Versuch 36.

Zweck: Wie in Versuch 35 zur Kontrolle des Ergebnisses.

Durchführung: Eine wie in Versuch 35 beschrieben hergestellte Substanz wurde mit Na_2O_2 aufgeschlossen, die Aufschlußlösung wurde analysiert.

Ergebnis: Drei Proben der Substanz hatten ein Prozentgehalt von

18,2 % Phosphor	37,5 % Chlor
18,1	37,0
18,0	39.

Versuch 37.

Zweck: Thiolyse der Dichlorphosphorsäure im Molverhältnis $\text{HOPOCl}_2 + 3\text{KSH}$.

Durchführung: 4g Kalium (188 mMol) wurden in Äther bis zur vollständigen Umsetzung mit H_2S behandelt. In einem mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen Kolben wurden 8,5g (63 mMol) Dichlorphosphorsäure in die Suspension getropft. Nun wurde das Gemisch am Wasserbad 3 Stunden lang bei 30° gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, der Niederschlag mit Äther gewaschen und getrocknet. Zur Trennung von KSH wurde die Substanz mit Alkohol versetzt, wobei sie heftig unter HCl-Entwicklung reagierte. Die Substanz enthielt also kein Thiolyseprodukt, sondern war ein Gemisch aus Kaliumdichlorphosphat das mit Alkohol verestert wurde, und KSH das sich zu einem Drittel der eingesetzten Menge bei der Neutralisation verbraucht hatte.

Ergebnis: Kaliumdichlorphosphat reagiert in ätherischer Lösung nicht mit Kaliumhydrogensulfid unter Thiolyse.

Versuch 38.

Zweck: Umsetzung von HOPOCl_2 mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$.

Durchführung: 15g (90 mMol) $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ wurden in Benzol suspendiert; unter schnellem Rühren wurden bei 10° 4g (30 mMol) HOPOCl_2 zugetropft.

Nun wurde im Wasserbad auf 20-25° erwärmt. Als das Reaktionsgefäß wieder aus dem Wasserbad entfernt wurde, stieg die Temperatur weiter an. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch, das aus einer hellbraunen Suspension entstand, filtriert. Der Niederschlag, eine hellbraune, zähe Masse, wurde mit frischem Benzol mehrmals gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die Masse mit Na_2O_2 aufgeschlossen und analysiert. Die Substanz, in der Chlor qualitativ nachgewiesen wurde, enthielt 8% Phosphor und 6,2% Schwefel. In das Verhältnis umgerechnet, in dem Phosphor zu Schwefel in der Substanz vorliegt, ergaben die Werte $\text{P} : \text{S} = 1 : 0,7$. Es handelte sich um ein Gemisch aus HOPOCl_2 und dem Zersetzungsprodukt von $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$, bei dessen Zerfall CS_2 entwichen war.

Das Filtrat des Niederschlags wurde auf dem Wasserbad bei Normaldruck destilliert, nach dem Abdestillieren des Benzols wurde an die Ölpumpe angeschlossen. Der Rückstand der Destillation bei Normaldruck, eine leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit, wurde bei Zimmertemperatur und 4 Torr in die Kühlfalle gezogen. Die Substanz enthielt keinen Schwefel, reagierte mit Wasser stürmisch unter HCl -Entwicklung und rauchte unter HCl -Abspaltung an der Luft. Es handelte sich um nichtumgesetzte HOPOCl_3 oder um dessen Zersetzungsprodukt. Im Destillationskolben blieb eine zähe, braune Masse, die sich in Wasser unter heftiger Reaktion löste. Die wässrige Lösung enthielt Phosphor und Chlor, die Probe auf Sulfat verlief negativ.

Ergebnis: Bei dem Versuch, HOPOCl_2 mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ umzusetzen, ließen sich aus dem Reaktionsprodukt unveränderte HOPOCl_3 , deren Zerfallsprodukt, ein Gemisch aus HOPOCl_2 , $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ und dessen Zersetzungsprodukt nachweisen. Eine Thiolyse hatte nicht stattgefunden. Die feste Substanz, die analysiert wurde, und Phosphor, Chlor und Schwefel enthielt, lag in so geringer Menge vor, daß eine Trennung durch Lösungsmittel nicht möglich war.

Versuch 39.

Zweck: Thiolyse von OHPOCl_2 mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in Benzol.

Durchführung: 20g $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ (124 mmol) wurden in 60 ml Benzol gerührt und bei 10° tropfenweise mit 8,3g (62 mmol) HOPOCl_2 versetzt. Einige Minuten nach dem Eintauchen in ein Wasserbad von 25° setzte eine Reaktion ein, die sich durch leichtes Erwärmen des Kolbens anzeigte. Das Reaktionsgemisch wurde nun auf 10° abgekühlt, um gelöste Stoffe aus dem Lösungsmittel abzuscheiden, und das kalte Ge-

misch filtriert. Das Filtrat, eine brünlige Flüssigkeit wurde bei Normaldruck destilliert, nach dem Entfernen des Benzols analysiert. Die zähe, bräunliche Flüssigkeit enthielt keinen Schwefel, nur Phosphor und Chlor, es war ein Zersetzungsprodukt der Dichlorphosphorsäure. Die feste Substanz wurde mit frischem Benzol gewaschen und anschließend im Vakuumexsikkator getrocknet. Die gelbe Masse, nach dem Ergebnis aus Versuch 37 ein Gemisch, wurde nun mit Alkohol ausgezogen. Da sich die Menge des ungelösten Teils nur wenig verringerte, mußte oft frischer Alkohol verwendet werden. Die alkoholische Lösung wurde bis zur Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt. Da sich beim Abkühlen keine Substanz aus der Lösung abschied, wurde der Vorgang wiederholt, als sich jedoch auch beim Abkühlen auf -40° kein Niederschlag bildete, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die zurückgebliebene, gelbliche Masse wurde im Vakuumexsikkator getrocknet und analysiert. Sie enthielt Phosphor, Chlor und Schwefel. Die quantitative Analyse der Substanz erbrachte nach der Oxydation mit Na_2O_2 und gravimetrischer Bestimmung das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel zu Chlor wie 1 : 2 : 1, die Substanz enthielt 11,7% Phosphor, 25,1% Schwefel und 12,4% Chlor. Diese Werte wurden in einer Doppelbestimmung ermittelt und als Mittelwerte aus den einzelnen Ergebnissen

11,9% Phosphor	25,1% Schwefel	13,7% Chlor
11,4	25,0	12,4

errechnet.

Die alkoholunlösliche Substanz enthielt keinen Schwefel. Eine Analyse erbrachte ein Verhältnis von P : Cl = 1 : 2,5. Da die Ausgangssubstanz ein P : Cl - Verhältnis von 1 : 2 hatte, bestand der Rückstand aus nichtumgesetztem HOPOCl_2 und bei der Reaktion entstandenem KCl .

Ergebnis: HOPOCl_2 reagierte mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in Benzol zu einer festen, gelben Substanz, die Phosphor, Schwefel und Chlor im Verhältnis 1 : 2 : ; enthält, ein Verhältnis, das bei einfacher Thiolyse von HOPOCl_2 mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ erreicht wird.

Versuch 40.

Zweck: Reproduktion der in Versuch 39 dargestellten Substanz zur Bestätigung der Ergebnisse.

Durchführung: 15g (90 mmol) $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ wurden in 60 ml Benzol mit

6,2g (46 mMol) HOPOCl_2 wie in Versuch 39 beschrieben, behandelt. Das in Alkohol lösliche Produkt wurde in 2 Proben eingewogen und analysiert. Die erhaltenen Werte: Phosphor 11,2%; 11,7%, Schwefel 25,3%; 25,1% ergaben einen Mittelwert von 11,5% Phosphor und 25,2% Schwefel.

Ergebnis: Die erzielten Analysenergebnisse entsprechen denen aus Versuch 39.

Versuch 41.

Zweck: Wiederholung des Versuchs 39 und 40.

Durchführung: Die aus 10g (62 mMol) und 4,2g (31 mMol) $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ und HOPOCl_2 in 50 ml Benzol dargestellte alkohollösliche Substanz enthielt 11,8% Phosphor und 25,4% Schwefel.

Ergebnis: Die bei der Thiolyse der Dichlorphosphorsäure mit Kalium-xanthogenat entstandene Substanz enthält nach 5 Analysen einen aus den einzelnen Werten

Phosphor: 11,9% 11,4 11,2 11,7 11,8

Schwefel: 25,1% 25 25,3 25,1 25,4

Chlor: 12,4%

errechneten Durchschnittswert von 11,6% Phosphor, 25,2% Schwefel und 12,4% Chlor.

Versuch 42.

Zweck: Es sollte versucht werden, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ mit H_2S in ätherischer Lösung umzusetzen.

Durchführung: Eine ätherische Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ wurde in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit einer ätherischen Lösung von H_2S 1 Stunde lang am Wasserbad erwärmt. Nun wurde das Reaktionsgemisch auf -30° abgekühlt und im Wasserstrahlvakuum von Schwefelwasserstoff und Äther befreit. Der Rückstand wurde destilliert er ging beim Siedepunkt des eingesetzten Esters über.

Ergebnis: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ ist in ätherischer Lösung gegen H_2S beständig.

Versuch 43.

Zweck: Thiolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ mit H_2S bei Temperaturen bis zu 100° .

Durchführung: In einer Kühlfalle wurde eine Lösung von $(\text{CH}_3)_3$ -

SiOPOCl_2 in Hexamethylsiloxan unter Feuchtigkeitsausschluß auf -20° abgekühlt. Nun wurde ein mäßiger H_2S -Strom durch die Lösung geschickt. Als nach 30 Minuten keine HCl -Entwicklung beobachtet werden konnte, wurde die Temperatur allmählich auf 100° erhöht. Nach etwa 2 stündiger Einleitungsdauer setzte sich in der Lösung eine Trübung ab. Der Versuch wurde unterbrochen, das Lösungsmittel nach dem Filtrieren unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert, wo er bei $60-62^\circ$ überging. Der Niederschlag enthielt weder Phosphor noch Chlor.

Ergebnis: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ erwies sich gegen H_2S bis zu 100° Versuchstemperatur als beständig.

Versuch 44.

Zweck: Es sollte geprüft werden, ob beim Behandeln von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ mit H_2S Chlorwasserstoff abgespalten wird.

Durchführung: Der Versuch wurde wie beschrieben ausgeführt. Die Temperatur wurde jedoch nur bis 75° erhöht, um zu verhindern, daß $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ mit siedendem Hexamethylsiloxan (kp 101°) in die mit dem Reaktionsgefäß verbundene Auffangfalle getrieben wurde. Nach dreistündiger Versuchsdauer konnte in der als Auffangflüssigkeit verwendeten Natronlauge kein HCl nachgewiesen werden.

Ergebnis: Nach 3stündigem Einwirken von H_2S auf $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ bei 75° wurde kein Chlorwasserstoff abgespalten.

Versuch 45.

Zweck: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ mit KSH in ätherischer Lösung.

Durchführung: 2,2g (56 mmol) Kalium wurden in trockenen Äther gebracht und mit H_2S behandelt, bis es sich vollständig zu 4g KSH umgesetzt hatte. Die durch mechanisches Rühren entstandene Suspension wurde anschließend tropfenweise bei -40° mit 5g (28 mmol) $\text{R}_3\text{SiOPOCl}_2$ versetzt. Nach dem Entfernen des Kältebads konnte die Abscheidung eines feinflockigen Produkts beobachtet werden. Schaltete man den Rührer ab, dann konnte beobachtet werden, wie sich ein Teil der weißen Substanz, nämlich KSH schnell absetzte, während ein feinflockiger Niederschlag nur langsam abwärts schwebte. Der Versuch wurde nach etwa 2 Stunden abgebrochen. An der Menge des in Äther aufgeschämmten KSH konnte man feststellen, daß sich etwa die Hälfte

umgesetzt hatte. Zur Aufarbeitung des Reaktionsprodukts wurde das Gemisch aufgerührt, und nach dem Absetzen des KSH die überstehende Flüssigkeit mit dem feinen Niederschlag abgegossen. Von den beiden Substanzen wurde abfiltriert, die Niederschläge mit Äther gewaschen und getrocknet. Das schmierige, gelblich gefärbte Produkt enthielt einer qualitativen Analyse zufolge sowohl Phosphor und Chlor als auch Schwefel. Es handelte sich um durch $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPoCl}_2$ verunreinigtes KSH.

Der feinflockige Niederschlag lag in nur geringer Menge vor. Die Substanz enthielt keinen Schwefel. Eine quantitative Analyse zu der die Substanz mit Na_2O_2 aufgeschlossen worden war, zeigte, daß Phosphor und Chlor im Verhältnis 1 : 2 vorlagen.

Das Filtrat der Niederschläge wurde vom Äther befreit und im Wasserstrahlvakuum destilliert. $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPoCl}_2$ ging bei 64° über.

Ergebnis: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPoCl}_2$ wurde in Äther von KSH teilweise unter Bildung von KOPOCl_2 gespalten.

Versuch 46.

Zweck: Reproduktion der in Versuch 45 entstandenen Produkte zur genaueren Untersuchung.

Durchführung: Das aus 2,6g Kalium (66 mMol) entstandene KSH wurde in Äther mit 6,8g (33 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPoCl}_2$ versetzt und bei Zimmertemperatur 3 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch mehrfaches Abdekantieren in 2 ätherische Suspensionen geteilt, die filtriert wurden. Die Niederschläge wurden getrocknet. Die Filtrate wurden destilliert, wobei nach dem Abziehen des Äthers Dichlorphosphortrimethylsilylester überging. Der Destillationsrückstand, eine braune Masse erwies sich als Zersetzungsprodukt des Esters. Der KSH enthaltende Niederschlag wurde mehrmals mit Äther gewaschen. Die zurückbleibende feste Substanz enthielt weder Phosphor noch Chlor bestand also aus KSH und dessen Zersetzungsprodukt. Die ätherische Lösung enthielt Phosphor und Chlor, sie entwickelte H_2S . Bei der Zugabe von Wasser reagierte die Lösung unter Erwärmen und HCl -Entwicklung. Nach dem Abziehen des Äthers blieb eine braune Masse zurück, die Phosphor und Chlor aber keinen Schwefel enthielt, sich beim Destillieren zersetzte und einen bräunlichen, mit Wasser heftig reagierenden Rückstand hinterließ.

Der bei der Reaktion entstandene feinflockige Niederschlag wurde

analysiert. Er enthielt Phosphor und Chlor im Verhältnis 2 : 1. Beim Versetzen der Substanz mit Wasser oder Alkohol setzte eine heftige Reaktion ein in der unter Erwärmen HCl abgespalten wurde.

Ergebnis: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ reagierte mit KSH zu einem festen Produkt, ohne eine Thiolyse einzugehen. Bei dem Reaktionsprodukt, einer festen weißen Substanz, die Phosphor und Chlor im Verhältnis 1 : 2 enthielt, handelt es sich um das Verseifungsprodukt des Esters.

Versuch 47.

Zweck: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$.

Durchführung: 7g (43,4 mMol) $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ wurden in Benzol fein verteilt und im Wasserbad auf 50° erwärmt. Zu dieser Mischung wurden 4,5g (21,6 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ getropft. Nun wurde das Gemisch bei 50° Badtemperatur mechanisch gerührt. Es entstand dabei eine gelbe Lösung mit fester brauner Substanz. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Die braune Masse bestand zum größten Teil aus $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$, enthielt außer dem CS_2 als Zersetzungsprodukt und Dichlorphosphorsäureester. Das Filtrat wurde unter Normaldruck von Benzol befreit und anschließend an der Ölpumpe destilliert. Bei einer Badtemperatur von 130° gingen einige Tropfen einer gelben Flüssigkeit mit dem Siedepunkt $\text{kp}_5 = 106-110^\circ$ über. Das Öl färbte sich an der Luft schnell dunkel. Es wurde mit Na_2O_2 aufgeschlossen und qualitativ analysiert, wobei die Prüfung auf Phosphor, Schwefel und Chlor positiv verlief. Für eine quantitative Analyse war die Menge des Öls zu gering.

Ergebnis: Beim Behandeln von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ bei 50° in Benzol entstand ein gelbes Öl, das Phosphor, Chlor und Schwefel enthielt. Die Anwesenheit von Schwefel in der Substanz läßt auf eine erfolgte Thiolyse schließen.

Versuch 48.

Zweck: Reproduktion des in Versuch 47 entstandenen Öls.

Durchführung: 6,2g (29 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ wurde mit 9,4g (58 mMol) $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in Benzol bei 50° 4 Stunden lang behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde, wie in Versuch 47 beschrieben, aufbereitet. Das dabei entstandene Öl ging bei kp_5 $106 - 108^\circ$ über. Es wurde sofort nach der Destillation mit HNO_3 konz. und Brom versetzt und eine

Stunde lang am Wasserbad erwärmt. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser fiel Schwefel aus, weitere Versuche das Öl mit HNO_3 konz. und Brom zu oxydieren verliefen ergebnislos. Das Öl wurde wieder hergestellt aus 5,5g (26,4 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ und 8,5g (53 mMol) $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ und sofort nach der Destillation mit Na_2O_2 oxydiert. Die Analyse brachte als Ergebnis das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel wie 1 : 2.

Ergebnis: Die quantitative Analyse des aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ und $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ entstandenen Öls zeigte, daß Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 vorlagen.

Versuch 49.

Zweck: Das Öl sollte wegen seiner Unbeständigkeit durch Lösungsmittel gereinigt werden, um eine Zersetzung durch Anwendung höherer Temperaturen, wie sie die Destillation erfordert, zu verhindern.

Durchführung: Das aus den Ausgangssubstanzen $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ (5,5g; 26,4 mMol) und $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ (8,6; 53 mMol) in Benzol entstandene Reaktionsprodukt wurde nach dem Filtrieren mit dem Waschbenzol des Niederschlags vereinigt und bei Zimmertemperatur im Vakuum vom Benzol befreit. Das zurückbleibende Öl wurde nun in Äther gelöst. Durch Abkühlen wurde versucht, das Öl aus der ätherischen Lösung auszufrieren. Die Lösung blieb aber bis zu Temperaturen bis zu -50° homogen. Nun wurde der Äther im Vakuum abgezogen und die Substanz analysiert. Der Vorgang wurde noch 2 Mal wiederholt. Das Ergebnis aus 3 Analysen hatte zu verschiedene Werte, als daß man die Reinigung mit Lösungsmitteln als gelungen betrachten konnte. Das Reaktionsgemisch enthält Schwefelkohlenstoff, durch Zersetzung von $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ entstanden, und andere Zersetzungsprodukte, die sich nur durch Destillation entfernen lassen.

Zum Zwecke der Reinigung wurde das Öl auch in Alkohol gelöst und auf -78° abgekühlt. Dabei schied sich eine dicke, ölige Flüssigkeit ab, von der man den Alkohol abheben konnte. Nach dem Auftauen auf Zimmertemperatur hatte sich das Öl jedoch zersetzt.

Ergebnis: Das Thiolyseprodukt des $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ konnte durch Anwendung von Alkohol und Äther nicht von Verunreinigungen aus dem Reaktionsgemisch befreit werden.

Versuch 50.

Zweck: Quantitative Analyse des Thiolyseprodukts von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$

Durchführung: Die Thiolyse wurde in beschriebener Weise durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und zur Entfernung des Benzols bei Zimmertemperatur im Vakuum destilliert. Das zurückbleibende Öl wurde bei 3-5 Torr destilliert. Die Vorlage unmittelbar nach Beendigung der Destillation verschlossen und das Destillat eingewogen. Die Substanz, die sich schnell dunkel färbte, hatte bei den einzelnen Analysen verschiedene Färbung von hell- bis mittelbraun.

Ergebnis: Die 4 Mal reproduzierte Substanz hatte nach den Analyseergebnissen folgende Zusammensetzungen.

Ausgangsmengen

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ + $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$				%Phosphor		%Schwefel	
5 g	24 mMol	7,8 g	50 mMol	19,2;	19,3	20,5	20,2
5,2 g	25 mMol	8 g	50 mMol	18,8;	18,8	19,1	19,2
4,6 g	22 mMol	7,2 g	45 mMol	18,8;	19,3	20,2	20,2
5,8 g	28 mMol	9 g	55 mMol	19,7;	19,8	19,4	19,7.

Das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel betrug in jedem Fall

P : S = 1 : 1.

Versuch 51.

Zweck: Thiolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in Äther bei 20°.

Durchführung: 7,5 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ (36 mMol) wurden zu einer Aufschlämmung von 11,4 g (71 mMol) $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in Äther getropft. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur 3 Stunden lang gerührt. Nach Beendigung des Versuchs wurde filtriert, der Niederschlag mit Äther ausgewaschen. Er bestand aus $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$. Das Filtrat wurde mit dem Waschäther vereinigt, vom Äther befreit und destilliert. Bei 10 Torr und 63° ging $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPCl}_2$ über. Der Rückstand der Destillation Zersetzungsprodukte des Esters.

Ergebnis: Bei Zimmertemperatur in ätherischer Lösung ist der Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester von Kaliumxanthogenat nicht thiolysiert worden.

Versuch 52.

Zweck: Molekulargewichtsbestimmung des bei der Thiolyse entstandenen Öls.

Durchführung: Frisch hergestelltes Öl wurde in Benzol gelöst und zur Molekularbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt. Während des Abkühlens war die Zersetzung des Öls in Benzol so weit fortgeschritten, daß man das Ausscheiden fester Teilchen beobachten konnte. Nun wurde eine aus dem Reaktionsgemisch abfiltrierte frische Lösung des Öls in Benzol zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet. Nach der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wurde das Benzol abdestilliert, der Rückstand gewogen. Die erhaltenen Werte für das Molekulargewicht lagen zu tief.

Ergebnis: Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der Zersetzlichkeit des Öls nicht durchgeführt werden.

Versuch 53.

Zweck: Thiolyse von $(C_2H_5O)_2POCl$ mit $HSCSOC_2H_5$.

Durchführung: 4,62 g (37,6 mmol) wurden in Chloroform gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 6,5g (37,6 mmol) $(C_2H_5O)_2POCl$ versetzt. Beim Zutropfen des Chlorphosphorsäureesters waren keine Reaktionerscheinungen zu beobachten. Nach dem Erwärmen im Wasserbad entwickelte sich wenig HCl -Gas. Das Gemisch wurde destilliert, wobei es CS_2 abspaltete. Bei der Destillation im Vakuum konnte $(C_2H_5O)_2POCl$ abdestilliert werden, der Destillationsrückstand bestand aus seinem Zersetzungsprodukt.

Ergebnis: Monochlorphosphorsäurediäthylester reagierte nicht mit Xanthogensäure, die sich beim Erwärmen im Wasserbad zersetzt.

Versuch 54.

Zweck: Es sollte versucht werden, die Thiolyse von $(C_2H_5O)_2POCl$ mit $HSCSOC_2H_5$ durch Abfangen des Chlorwasserstoffs mit K_2CO_3 zu erreichen.

Durchführung: Die Lösung von 3,7 g (30 mmol) Xanthogensäure in Chloroform wurde mit 10 g wasserfreiem, fein gemahlenem K_2CO_3 versetzt.

Nach dem Aufrühren des Gemisches wurden 5,2 g (30,2 mmol) $(C_2H_5O)_2POCl$ in Chloroform gelöst zugetropft. Nach etwa 3-stündigem Rühren wurde das Gemisch filtriert, der gelbgefärbte Niederschlag ausgewaschen. Filtrat und Waschchloroform wurden vereinigt und destilliert. Nach dem Abziehen des Chloroforms bei Raumtemperatur wurde bei 4 Torr destilliert, wobei nur Flüssigkeiten übergingen, die nur Phosphor und Chlor aber keinen Schwefel enthielten.

Ergebnis: Auch in Gegenwart von K_2CO_3 als HCl- bindendes Mittel konnte die Thiolyse von $(C_2H_5O)_2POCl$ nicht erreicht werden.

Versuch 55.

Zweck: Thiolyse von $(C_2H_5O)_2POCl$ mit $NaSCSOC_2H_5$.

Durchführung: In eine Suspension von 4,36g (30,2 mmol) $NaSCSOC_2H_5$ wurde die Lösung von 5,2 g (30,2 mmol) tropfenweise eingetragen. Beim Zutropfen der Lösung erwärmte sich das Reaktionsgemisch, während man das Entstehen eines weißen Niederschlags beobachten konnte. Das Gemisch wurde nach dreistündigem Rühren filtriert, das Filtrat wurde destilliert. Nach dem Abziehen des Chloroforms wurde im Ölpumpenvakuum destilliert. Bei 100° Badtemperatur ging eine Flüssigkeit mit dem Siedepunkt $k_p = 55 - 61^\circ$ über. Das Öl enthielt Phosphor und Schwefel. Es wurde mit Na_2O_2 oxydiert und analysiert. Das Analysenergebnis, demzufolge die Substanz 2,8% Phosphor und 40% Schwefel enthielt, weist auf keine einheitliche Substanz hin. Die Salze der Xanthogensäure zerfallen in Xanthogensäureanhydrid oder kondensieren zu Dixanthogen. Es ist anzunehmen, daß das Öl aus einem dieser Produkte bestand, das durch $(C_2H_5O)_2POCl$ verunreinigt war.

Ergebnis: $(C_2H_5O)_2POCl$ reagiert mit $NaSCSOC_2H_5$ nicht unter Abspaltung von $NaCl$ unter Bildung einer P-S-Bindung.

Versuch 56.

Zweck: Wiederholung des Versuchs 55.

Durchführung: Wie in Versuch 55 beschrieben, wurden 7,2 g (41,8 mmol) $(C_2H_5O)_2POCl$ mit 6g (42 mmol) behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert, der Niederschlag mit Chloroform gewaschen. Er enthielt nach dem Auswaschen weder Phosphor noch Chlor. Die Abwesenheit von $NaCl$ im Niederschlag zeigte, daß keine Reaktion unter $NaCl$ -Abspaltung stattgefunden haben konnte. Das Filtrat wurde destilliert, die einzelnen Fraktionen wurden qualitativ auf Phosphor und Schwefel

untersucht, die Fraktionen, die keinen Schwefel enthielten wurden verworfen. Bei kp_5 60 - 65° ging schließlich ein Öl über, das Phosphor und Schwefel, aber auch Chlor enthielt. Es war ein Gemisch aus dem Zerfallsprodukt des Natriumxanthogenats mit dem Monochlorphosphorsäureester. Da ein Thiolyseprodukt nicht zu erwarten war, wurde die Substanz nicht genauer untersucht.

Ergebnis: Behandelt man $(C_2H_5O)_2POCl$ mit $NaSCSOC_2H_5$ in $CHCl_3$, so zersetzt sich das Xanthogenat. Der Monochlorphosphorsäureester zersetzt sich teilweise unter Kondensation. Eine Thiolyse findet nicht statt.

Versuch 57.

Zweck: Umsetzung des $(C_2H_5O)_2POCl$ mit $KSCSOC_2H_5$.

Durchführung: 9,3 g (58 mmol) $KSCSOC_2H_5$ wurden mit 80 ml CS_2 übergossen. Nun wurden bei Zimmertemperatur eine Lösung von 10g (58 mmol) $(C_2H_5O)_2POCl$ in 20 ml CS_2 zugetropft. Das Gemisch wurde gerührt, als nach einstündigem Rühren kein Anzeichen einer Reaktion beobachtet werden konnte, wurde das Gemisch im Wasserbad 1 Stunde lang auf 40° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde von einem festen gelben Produkt durch Filtration getrennt und destilliert. Bei kp_3 61 - 65° ging eine gelbe Flüssigkeit über, zurück blieb ein fester brauner Rückstand. Die Refraktion erbrachte einen Siedepunkt von kp_2 51 - 55°. Das Öl enthielt Phosphor, Chlor und Schwefel. Eine quantitative Analyse der Substanz ergab ihren Gehalt an Phosphor mit 6,08%, Chlor mit 7,7% und Schwefel mit 60,9%. Das Verhältnis von P : S : Cl ergab sich zu 1 : 10 : 1.

Ergebnis: Zwischen $(C_2H_5O)_2POCl$ und $KSCSOC_2H_5$ in CS_2 fand nach zweistündigem Behandeln keine Umsetzung statt.

Versuch 58.

Zweck: Wie in Versuch 57, zur Bestätigung des Ergebnisses.

Durchführung: 7,2g (45 mmol) $KSCSOC_2H_5$ wurden mit Alkohol übergossen und zum Sieden erhitzt. Nun wurden 7,8g (45 mmol) $(C_2H_5O)_2POCl$ langsam zugetropft. Nach etwa dreistündigem Rühren bei 78° wurde filtriert, der Alkohol unter Normaldruck abdestilliert und der braune ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Die Fraktionen kp_5 64-70°, 70-78° und 93-100° enthielten weder Phosphor noch Chlor, setzten sich also aus Zerfalls- oder Kondensationsprodukten des $KSCSOC_2H_5$

zusammen. Der Destillationsrückstand enthielt das Zersetzungsprodukt des Esters.

Ergebnis: Auch in alkoholischer Lösung bei 78° fand keine Thiolyse des Esters mit KSCOC_2H_5 statt.

Versuch 59.

Zweck: Darstellung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSNa}$ durch Thiolyse von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$.

Durchführung: 2,18 g Na wurden in 50 ml Alkohol gelöst und durch Einleiten von H_2S zu 5,3 g (95 mmol) NaSH umgesetzt. In diese Lösung wurden 12g (95 mmol) $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ in Äther gelöst, getropft. Dabei erwärmte sich das Gemisch unter Abscheidung eines weißen Niederschlags. Da das erwartete Reaktionsprodukt, das $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PONa}$ in Äther unlöslich ist, wurde der entstandene Niederschlag mit Äther gewaschen, um ihn von nicht umgesetztem $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ zu reinigen. Nach dem Trocknen wurde die weiße Substanz qualitativ analysiert. Sie enthielt Schwefel und Chlor, aber keinen Phosphor.

Ergebnis: Beim Behandeln von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit NaSH fand wohl eine Reaktion unter NaCl-Abspaltung statt, das Natriumsalz des thio-phosphorsäureigesters hatte sich jedoch nicht gebildet.

Versuch 60.

Zweck: Es sollte geprüft werden, ob $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ in Gegenwart von NaSH alkoholisiert wird.

Durchführung: Wie in Versuch 59 beschrieben, wurden 9,25 g (73 mmol) $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit 4,1g (73 mmol) NaSH behandelt. Das feste Reaktionsprodukt enthielt nach dem Filtrieren und Waschen mit Äther wieder nur Schwefel und Chlor, es war frei von Phosphor. Das Filtrat wurde nach dem Abziehen von Alkohol und Äther destilliert. Nach einem Vorlauf bei kp_3 $20-30^{\circ}$ ging bei 30° eine Flüssigkeit über, die weder Schwefel noch Chlor enthielt. Das feste Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch von NaCl mit NaSH, das flüssige war ein Thiolyseprodukt. Es war ein farbloses Öl, enthielt 23,4% Phosphor. Der berechnete Prozentanteil des Phosphors am Ester $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{POC}_2\text{H}_5$ ist 22,8%.

Ergebnis: Beim Versuch den Monochlorphosphorigsäureäthylglykolester mit NaSH in alkoholischer Lösung umzusetzen, entstand unter Alkoholysen der gemischte Ester der phosphorigen Säure $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{POC}_2\text{H}_5$.

Versuch 61.

Zweck: Thiolyse von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit KSH in Äther.

Durchführung: Zu einer Aufschlammung von 5,18g KSH (72 mmol; aus 2,8 gK) in Äther wurde eine Lösung von 9,1g (72 mmol) $(\text{CH}_2\text{O})_5\text{PCl}$ getropft. Das Gemisch wurde etwa 2 Stunden lang gerührt. Nach dem Entfernen des Äthers wurde von der festen Masse im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Bei einem Siedepunkt von 45° bei 15 Torr ging die gesamte Flüssigkeit über. Zurück blieb als gelblich gefärbtes Produkt KSH.

Ergebnis: $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ ist in Äther gegenüber KSH beständig.

Versuch 62.

Zweck: Umsetzung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit KSH in Benzol bei 80° .

Durchführung: In eine Aufschlammung von 4,5g KSH in Benzol wurden 7,8g $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ gelöst in Benzol getropft. Nach 2-stündigem Erwärmen im Wasserbad auf 80° wurde der Versuch abgebrochen. Der Niederschlag im Reaktionsgefäß enthielt, mit Benzol mehrmals gewaschen, weder Phosphor noch Chlor. Die Abwesenheit von Chloriden schließt die Bildung von KCl und somit eine Thiolyse aus. Das Filtrat enthielt, in Benzol gelöst, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ und dessen Zerfallsprodukte.

Ergebnis: In Benzol bei 80° 2 Stunden lang mit KSH behandelt, ging $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ keine Thiolyse ein.

Versuch 63.

Zweck: Thiolyse von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Na_2S .

Durchführung: 6,2g Na_2S (80 mmol) wurden gepulvert, in Benzol aufgeschlamm und gerührt. Nun wurden 20g $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ (159 mmol) bei Zimmertemperatur zugegetropft. Das Reaktionsgemisch erhitzte sich unter starkem Aufschäumen zum Sieden, es entstand ein zäher, weißer Bodensatz. Die überstehende Flüssigkeit wurde durch ein Filter gegossen, der Rückstand mit frischem Benzol ausgewaschen. Die weiße Masse löste sich in Wasser und gab Reaktionen auf Phosphat- und Chloridionen, jedoch keine Reaktion auf Sulfid.

Beim Destillieren im Vakuum ging zunächst Benzol über. Beim Erhitzen des Restes im Wasserstrahlvakuum ging ein Teil der Flüssigkeit bei k_{p11} 46–50° über, es blieb eine gelbe Flüssigkeit, die bei 11 Torr im Wasserbad nicht mehr siedete. Sie war zähflüssiger als $(CH_2O)_2PCl$, reagierte mit Wasser unter starker Trübung und Erwärmen, jedoch nicht so heftig wie das Ausgangsprodukt. Nachzuweisen waren Phosphor, Chlor und Schwefel.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $(CH_2O)_2PCl$ mit Na_2S entstand ein gelbes Öl, das Phosphor, Schwefel und Chlor im Verhältnis 2 : 1 : 3 enthielt.

Versuch 64.

Zweck: Umsetzung von $(CH_2O)_2PCl$ mit Na_2S in Äther.

Durchführung: Eine Aufschlämmung von 6,8g (87,5 mmol) Na_2S in Äther wurden 22g (174 mmol) $(CH_2O)_2PCl$ getropft. Der Versuch verlief wie in Benzol als Lösungsmittel. Das entstandene Öl enthielt feste Teilchen, die sich beim Erhitzen am Wasserbad im Öl auflösten. Das Öl wurde analysiert.

Ergebnis: Das in Äther aus $(CH_2O)_2PCl$ und Na_2S entstandene Öl enthielt 23% Phosphor, 3,8% Schwefel und 12,7% Chlor bei einem Verhältnis von P : S : Cl = 6,2 : 1 : 3.

Versuch 65.

Zweck: Wie Versuch 63 und 64.

Durchführung: Bei diesem Versuch wurde $(CH_2O)_2PCl$ in Äther gelöst und eine ätherische Aufschlämmung von Na_2S zugetropft. Die Reaktion verlief ohne Erwärmen oder Aufschäumen, die Reaktionsprodukte fielen wie in den vorhergehenden Versuchen an. Das Filtrat des Reaktionsgemisches wurde von Äther befreit. Bei dem Versuch, das zurückgebliebene Öl, in dem sich wieder feste Teilchen befanden, im Vakuum zu destillieren, stieg bei etwa 120° Badtemperatur der Druck von 3 auf 150 Torr an, das Öl färbte sich unter Zersetzung orangerot. Eine Probe des zersetzten Öls reagierte reduzierend: P^{---} war nicht zu P^{5+} oxydiert worden. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung von 18,6% Phosphor, 5,2% Schwefel und 8,3% Chlor bei einem Verhältnis von P : S : Cl = 4 : 1 : 1,5.

Eine weitere Wiederholung des Versuchs hatte folgendes Analysenergebnis:

23,2% Phosphor, 5,2% Schwefel, 5,2% Chlor. $P : S : Cl = 5 : 1 : 1$.

Ergebnis: Bei dem Versuch $(CH_2O)_2PCl$ mit Na_2S umzusetzen, resultieren neben einem festen weißen Produkt, das ein Zersetzungsprodukt von $(CH_2O)_2PCl$ war, eine Lösung von Na_2S in $(CH_2O)_2PCl$ oder deren Zersetzungsprodukt. Eine Thiolyse fand nicht statt.

Versuch 66.

Zweck: Umsetzung von $(CH_2O)_2PCl$ mit Na_2S_4 .

Durchführung: Die für die Versuche verwendeten alkoholischen Lösungen von Na_2S_4 wurden durch Erhitzen von $NaSH$ mit Schwefel dargestellt. Die Menge des entstandenen Na_2S_4 wurde errechnet aus der Menge an Natrium, die zur Darstellung von Na_2S_4 in Alkohol gelöst wurde. Für jeden Versuch wurde die gesamte, frisch hergestellte alkoholische Lösung von Na_2S_4 verwendet. 1,26g Natrium wurden in 50 ml Alkohol eingetragen. Nach dem Abkühlen wurde die Alkoholatlösung an Schwefelwasserstoff gesättigt, mit 2,6g Schwefel versetzt und 1 Stunde lang im Wasserbad erwärmt. Die dabei entstandene rotbraune alkoholische Lösung von Na_2S_4 (27,7 mmol) wurde nun tropfenweise mit 7g (55,5 mmol) $(CH_2O)_2PCl$ versetzt. Die Lösung entfärbte sich während des Zutropfens von $(CH_2O)_2PCl$ unter Abscheidung von Schwefel. Bei einer Unterbrechung des Zutropfens änderte sich die Farbe der Lösung nicht, erst nachdem die gesamte Menge an $(CH_2O)_2PCl$ in der Lösung war, hatte sie sich ganz entfärbt. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert. Die feste Substanz wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknet und mit Tetrahydrofuran extrahiert, in dem sich der Schwefel gut löste. Zurück blieb $NaCl$.

Das Filtrat wurde destilliert. Nach dem Abdampfen des Alkohols ging unter Ausscheidung einer festen, zähen braunen Masse zwischen 85 und 122° bei 3 Torr ein Öl über, das bei der Refraktion einen Siedepunkt von k_p 105 - 112 - 105 hatte. Es löste sich in Wasser unter Trübung, schied beim Versetzen in salpetersaurer Lösung einen gelben Niederschlag ab, der sich beim Erhitzen zu schwarzem Ag_2S zersetzte. Das Öl enthielt kein Chlor, aber Phosphor und Schwefel. Die quantitative Analyse ergab eine Zusammensetzung von $P : S = 1 : 0,5$. Der bei der Destillation ausgeschiedene Niederschlag wurde getrocknet und analysiert. Er enthielt 30% Phosphor, die Prüfung auf

Schwefel und Chlor verlief negativ.

Ergebnis: Beim Behandeln von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Na_2S_4 in Alkohol entstand ein gelbes Öl, das Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1:0,5 enthielt. Die Substanz war frei von Chlor.

Versuch 67.

Zweck: Thiolyse von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Na_2S_4 in Alkoholäther.

Durchführung: 1,7g Natrium wurden in Alkohol mit Schwefelwasserstoff und 3,6g Schwefel in 6,5g (37,2 mmol) umgesetzt. In diese Lösung wurden 9,4g (74,5 mmol) $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$, gelöst in Äther, getropft. Beim Eintropfen des Phosphorhalogenids hellte sich die braunrote Farbe der Na_2S_4 -Lösung auf, nach Beendigung des Eintragens war eine hellgelbe, mit Schwefel vermengte Flüssigkeit entstanden. Nach dem Abziehen des Alkohols blieb eine geringe Menge eines Öls zurück, das bei 180° Badtemperatur bei k_{p4} $108-114^\circ$ überging. Das Öl zeigte die gleichen Reaktionen wie das bei dem vorhergehenden Versuch entstandene, es enthielt kein Chlor, aber Phosphor und Schwefel. Die Analyse des Öls, das nicht eingewogen wurde, zeigte, daß in der Substanz Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 vorlagen.

Ergebnis: Das Ergebnis des vorausgegangenen Versuchs konnte nicht bestätigt werden. Zwar entstand wieder ein festes Reaktionsprodukt, das Schwefel und NaCl enthielt und ein Öl, das beim Destillieren ein festes Produkt ausscheidet. Die Analyse dieses Öls aber hatte ein von der ersten Substanz abweichendes Ergebnis.

Versuch 68.

Zweck: Wiederholung des Versuchs 67.

Durchführung: Eine aus 1,3g Natrium, H_2S und 2,8 g Schwefel hergestellte Lösung von alkoholischem Na_2S_4 (5g; 29 mmol) wurde langsam zu 7,3g (58 mmol) $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$, gelöst in Äther getropft. Die Na_2S_4 -Lösung wurde beim Auftreffen auf die Flüssigkeit entfärbt. Dabei entstand eine hellgelbe Suspension. Nach Beendigung des Eintropfens wurde ein Überschuß an alkoholischem Na_2S_4 eingetragen, diese überschüssige Lösung wurde aber nicht mehr entfärbt: die hellgelbe Lösung färbte sich wieder dunkler. Nach dem Abfiltrieren von Schwefel und NaCl und dem Abziehen von Alkohol und Äther resultierte eine geringe Menge eines gelben Öls, deren Hauptmenge bei k_{p5} $90-110^\circ$

übergang. Die Fraktionierung trennte das Öl in eine bei $k_p 90-95^\circ$ und eine bei $k_p 98-110^\circ$ siedende Fraktion. Die niedrigsiedende Flüssigkeit enthielt Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1:0,5, die höhersiedende von 1 : 1.

Der Versuch wurde wiederholt, das aus diesem Versuch resultierende Öl (aus 1,6g Na, H_2S und 3,4g S — 6,2g, 35,2 mmol Na_2S_4 in Alkohol und 9 g (70,5 mmol) in Äther gelöstem $(CH_2O)_2PCl$ enthielt Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 bei einem Siedepunkt von $k_p 98^\circ$. Weitere Ansätze:

Na_2S_4	$(CH_2O)_2PCl$	P : S	k_p
6,2g (35,6 mmol)	9 g (71 mmol)	1 : 0,5	95°
3,2 (19 mmol)	4,8 (38 mmol)	1 : 1	98°
5,7 (33 mmol)	8,3 (66 mmol)	1 : 0,8	94°

Ergebnis: Bei der Thiolyse von $(CH_2O)_2PCl$ mit Na_2S_4 entstanden in mehreren Ansätzen als Reaktionsprodukte gelbe, ölige Flüssigkeiten, die das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel 1 : 0,5 bis 1 : 1 hatten.

Versuch 69.

Zweck: Thiolyse von $(CH_2O)_2PCl$ mit $KSCSOC_2H_5$.

Durchführung: Zu einer mechanisch gerührten Suspension von 3,3 g $KSCSOC_2H_5$ (20 mmol) in Benzol wurde die Lösung von 2,6g (20,6 mmol) $(CH_2O)_2PCl$ getropft. Beim Eintropfen erwärmte sich das Reaktionsgefäß, das anfangs hellgelbe Reaktionsgemisch färbte sich allmählich dunkel. Nach dem Eintropfen wurde das Reaktionsgemisch unter mechanischem Rühren auf 80° erwärmt. Nach etwa 1 Stunde war ein trübes Gemisch entstanden aus dem sich nach dem Abkühlen ein feinverteilter, brauner Niederschlag absetzte, während die überstehende Flüssigkeit klar gelb wurde. Beim Filtrieren blieb in der Fritte eine gallertartige Masse zurück, die mit Benzol mehrmals gewaschen wurde. Im Vakuumexsikkator getrocknet, war eine geringe Menge einer weißen Substanz entstanden, die wenig Phosphor und viel Chlor enthielt.

Das Filtrat, ein gelbes Öl, wurde bei Normaldruck vom Benzol befreit und anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Hauptmenge des Destillats ging zwischen 92 und 122° über bei 3 Torr. Wiederholte Destillation lieferte ein Öl mit dem Siedepunkt $k_p 90 - 103^\circ$. Zur

Analyse wurde das Öl mit Na_2O_2 aufgeschlossen.

Ergebnis: Bei der Behandlung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{OCl}$ mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ in Benzol bei 80° entstand neben einem festen weißen Produkt, das Phosphor und Chlor enthielt ein gelbes Öl, das Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 enthielt.

Versuch 70.

Zweck: Umsetzung von $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ ohne Erwärmung des Reaktionsgemisches.

Durchführung: Wie im vorhergehenden Versuch beschrieben, wurden 5 g (40 mmol) $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ in Benzol gelöst zu einer Aufschlämmung von 6,4 (38,6 mmol) $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$. In Benzol getropft. Das Reaktionsgefäß wurde nicht von außen erwärmt, die Temperatur stieg während des Eintragens auf 35° . Nach etwa 1 Stunde wurde das Reaktionsgemisch, das sich äußerlich von dem aus dem vorhergehenden Versuch nicht unterschied, aufgearbeitet. Das entstandene Öl siedete bei $k_p 95 - 100^\circ$. Es enthielt 27,5% Phosphor und 14,5% Schwefel bei einem Verhältnis von P : S = 1 : 0,5.

Der Versuch wurde 2 Mal wiederholt, es entstanden unter den gleichen Reaktionsbedingungen in 2 Ansätzen Öle, die zwischen $k_p 94$ und 103° siedeten.

Ergebnis: Bei der Durchführung des Versuchs ohne Erwärmen entstand das gleiche Reaktionsprodukt wie in Versuch 69. Bei den verschiedenen Ansätzen entstanden Öle folgender Zusammensetzung:

$(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$	$\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$	% Phosphor	% Schwefel
5 g (40 mmol)	6,4 g (39 mmol)	27,5	14,3
4,5 (36 mmol)	5,7 (35 mmol)	27	14,3
3,8 (30 mmol)	4,8 (29 mmol)	27,2	14,1

Die entstandenen Substanzen wiesen das Verhältnis P : S = 1 : 0,5 auf.

Versuch 71.

Zweck: Umsetzung von Ag_3PS_4 mit äquivalenten Mengen an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Durchführung: 3,48g Ag_3PS_4 (7,24 mmol) wurden in einen mit Rückflußkühler und KPG-Rührer versehenen Kolben gebracht und mit 20 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ übergossen. Das Gemisch wurde nun unter kräftigem

Rühren zum Sieden erhitzt. Erst als sich das Ag_3PS_4 fein in der Flüssigkeit verteilt hatte, wurden 2 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (21,6 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde 4 Stunden lang am Sieden gehalten. Anschließend wurde destilliert, wobei die flüssigen Bestandteile des Gemisches zwischen 80 und 96° übergingen. Das Destillat konnte auch durch mehrmaliges Fraktionieren nicht in die Komponenten $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ getrennt werden. Der Rückstand, eine feste gelbe Masse wurde in einer Porzellanschale bis zur völligen Trockenheit auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend mit NH_3 konz. ausgezogen. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung fiel AgCl als leichte Trübung aus. Die Anwesenheit einer geringen Menge AgCl im Reaktionsgemisch konnte von Spuren HCl im $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ herrühren. Ein Hinweis auf eine Umsetzung ergab sich nicht.

Ergebnis: Ag_3PS_4 hatte sich bei der Einwirkung von äquivalenten Mengen an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ nicht umgesetzt.

Versuch 72.

Zweck: Umsetzung von Ag_3PS_4 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ im Überschuß.

Durchführung: Ag_3PS_4 wurde mit einem großen Überschuß an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ versetzt und nach dem Hinzufügen von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$ unter starkem mechanischem Rühren mehrere Stunden lang am Sieden gehalten. Beim Abkühlen setzte sich eine hellgelbe Substanz ab, die überstehende Flüssigkeit wurde klar. Nach dem Abdestillieren von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurde die gelbe Masse mehrmals mit Methanol ausgewaschen, um das Trimethylchlorsilan restlos zu entfernen. Wieder wurde anschließend mit Ammoniak konz. ausgelaugt und der Auszug angesäuert. Es entstand eine geringe Trübung, die nicht auf einen erfolgten Umsatz schließen ließ. Eine Wiederholung des Versuchs bei der nun Ag_3PS_4 in großem Überschuß von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ohne Zusatz von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$ mehrere Stunden lang gekocht wurde, führte zu keinem besseren Ergebnis.

Ergebnis: Auch mit großem Überschuß an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ reagierte Ag_3PS_4 nicht zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}_3\text{PS}$.

Versuch 73.

Zweck: Umsetzung von Ag_3PS_4 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$.

Durchführung: Zunächst wurden wieder äquivalente Mengen an Ag_3PS_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ in Hexamethylsiloxan einige Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Apparatur war bei diesen Versuchen mit Asbest umwickelt, um eine Zersetzung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ durch Lichteinwirkung zu verhindern. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte weder $(\text{CH}_3)_3\text{SiS})_3\text{PS}$ aus den flüssigen Produkten isoliert werden, noch konnte im festen gelben Rückstand AgJ nachgewiesen werden. Ebenso erfolglos verliefen Versuche, eine Umsetzung durch das Einwirken eines großen Überschusses an $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ auf AgPS_4 zu erzwingen.

II. Darstellung der Ausgangssubstanzen

(1) Phosphorthiochlorid.

103 g PCl_3 , 24g Schwefel und 2 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in einen 250 ml Kolben gebracht, der sofort mit 2 Rückfluß-Kühlern verbunden wurde. Der Kolben wurde erhitzt, bis sich das AlCl_3 gelöst hatte. Es setzte eine stürmerische Reaktion ein, in deren Verlauf sich eine bräunliche Flüssigkeit bildete. Nach dem Abkühlen wurde mit einem Liebigkühler verbunden und destilliert. Der größte Teil der Flüssigkeit ging zwischen 122 und 123° über. Die Ausbeute betrug 110 g = 85% der eingesetzten Menge

Lit: X. KNOTZ Österr. Chem. Zeitung 50 128 (1949)

(2) Natriumhydrogensulfid.

NaSH wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Natriumäthylatlösung dargestellt.

Lit. W. TEICHERT u. W. KLEMM Z.f.anorg. Chem. 243 86 (1939).

(3) Alkoholfreies Kaliumhydrogensulfid.

Wasser- und alkoholfreies KSH wurde dargestellt aus metallischem Kalium und Schwefelwasserstoff. Das Kalium wurde in feinen Scheiben in trockenem Äther einem starken H_2S -Strom ausgesetzt. An der blanken Oberfläche des Metalls entwickelte sich Wasserstoff, während sich KSH als schneeweißer Niederschlag abschied.

Lit: W. POPPLEWELL BLOXAM J.Chem. Soc. 77 759 1900.

(4) Phosphorthiobromid.

31 g roter Phosphor, 400 g Brom und 100 g Phosphorpentasulfid wurden 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend über der freien Flamme erhitzt, bis eine flüssige Masse entstanden war. Das Reaktionsprodukt wurde bei 2 Torr destilliert, die zwischen 120 und 130° überggehende Fraktion wurde weiterverarbeitet. Zur Reinigung des Rohprodukts wurde es mit dem doppelten Volumen Wasser und einigen Tropfen 10%iger KBr -Lösung auf dem Wasserbad behandelt, bis die Mischung flüssig geworden war. Nun wurde der auf der Wasseroberfläche schwimmende Schwefel entfernt, das Wasser abgegossen und das Phosphorthiobromid nach dem Auskristallisieren über P_4O_{10} im Vakuumexsikkator getrocknet.

Lit.H.S. BOOTH und C.A. SEABRIGHT Inorg. Synthes. II 153 (1946).

(5) Kalium äthylxanthogenat.

67 g KOH wurden pulverisiert, mit 70 ml Alkohol übergossen und auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich das KOH gelöst hatte. Die nach dem Abkühlen entstandene weiße Masse wurde pulverisiert und mit 74 ml CS_2 unter Rückfluß erwärmt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Lit: E. SINKINSON Cjem. Zentralbl. 1928 I 900.

(6) Dichlorphosphorsäure.

Als Ausgangsprodukt für HOPOCl_2 wurde Pyrophosphorylchlorid verwendet, das nach M. BECKE GOEHRING (Angew. Chem. 70, 73 (1958) aus POCl_3 und Wasser dargestellt wurde. $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ wurde auf -70° abgekühlt und mit Wasser im molaren Verhältnis 1 : 1 versetzt. Durch Erwärmen auf -40° wurde die unter starker Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion eingeleitet, zum Abschluß wurde auf 35° erwärmt.

Lit: H. GRUNZE Angew. Chem. 70 73 (1958).

(7) Monochlorphosphorsäurediäthylester.

Eine Lösung von 2 Mol Pyridin, absolutem Alkohol (2 Mol) und 200 ml Benzol wurde tropfenweise in eine gekühlte Lösung von OPCl_2 in 700 ml Benzol eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang gerührt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht höher als 20° stieg. Vom gebildeten Pyridinhydrochlorid wurde abfiltriert, der Niederschlag wurde mit frischem Benzol gewaschen. Filtrat und Waschbenzol wurden destilliert. Zunächst wurde im Vakuum Benzol abgezogen. Die große Menge des Lösungsmittels machte es nötig, zwischen Destillierkolben und Liebigkühler einen Dimrothkühler schalten, um zu verhindern, daß der gebildete Ester von der großen Menge des Benzols mitgerissen wurde. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum destilliert, wo bei 2,5 Torr und $61-63^\circ$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$ überging.

Lit. T.W. MASTIN u. G.R. NORMAN J.Am. Chem. Soc. 67 1662 (1945)

(8) Monochlorphosphorigsäureäthylenglykolester.

In einen 1 l-Dreihalskolben, der Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer trug, wurden 500 ml wasserfreien Methylenchlorids und 2,5 Mol frisch destillierten Phosphortrichlorids gebracht. Unter Rühren wurden nun 2,5 Mol frischdestilliertes, wasserfreies Äthylenglykol eingetragen, in einer Tropfenfolge, die das Reaktionsgemisch am leichten Sieden hielt. Nach dem die HCl-Entwicklung beendet war, wurde das Lösungsmittel am Wasserbad abdestilliert, der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ ging bei 10 Torr und 39° über.

Lit: H.J. LUCAS, F.W. MITCHELL jr. u. C.N. SCULLY
J. Am. Chem. Soc. 72 5491 (1960)

(9) Natriumäthylxanthogenat.

1 Mol Natrium wurde in überschüssigem Alkohol eingetragen. Die Natriumäthylatlösung wurde unter Rühren und Kühlen mit 1 Mol CS_2 versetzt. Das Gemisch erwärmte sich und schied innerhalb kurzer Zeit Natriumxanthogenat ab, das sich im überschüssigen Alkohol löste.

Lit: M. RAGG Chem. Zeitg. 34 83 (1910).

(10) Silbertetrathiophosphat.

Ag_3PS_4 wurde aus AgCl und P_4S_{10} dargestellt. Die beiden Komponenten wurden in einer Retorte im Molverhältnis $\text{AgCl} : \text{P}_4\text{S}_{10} = 1 : 2$ erhitzt, bis das überschüssige P_4S_{10} und das als Nebenprodukt gebildete SPCl_3 abdestilliert war. Nach dem Erkalten erhielt man einen braunen Regulus, der nach dem pulverisieren im Mörser zu einer hellgelben Substanz wurde.

Lit. E. GLATZEL Z.f.anorg. Chem. 243 86 (1939).

D. Zusammenfassung

=====

Es war der Zweck vorliegender Arbeit, das Verhalten von Phosphorsäurehalogeniden gegenüber Schwefelwasserstoff und Äthylxanthogensäure, sowie deren Salzen zu untersuchen. Als Phosphorhalogenide wurden dabei Phosphorthiochlorid, Phosphorthio-bromid, Phosphoroxychlorid, Dichlorphosphorsäure, Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester, Monochlorphosphorsäurediäthylester und Monochlorphosphorsäureäthylenglykolester der Thiolyse unter verschiedenen Bedingungen unterworfen.

In Diäthyläther gelöst, reagierte Phosphorthiochlorid auch mit überschüssigem Schwefelwasserstoff nicht unter Chlorwasserstoffabspaltung. Ebenso beständig zeigte es sich gegenüber flüssigem Schwefelwasserstoff. Versuche, bei denen Phosphorthiochlorid im Bombenrohr tagelang der Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff ausgesetzt wurde, verliefen ebenfalls erfolglos.

Die überraschende Beständigkeit des Phosphorthiochlorids gegenüber der Thiolyse zeigte sich noch deutlicher bei den Versuchen zur Umsetzung von Phosphorthiochlorid mit Natriumhydrogensulfid und Kaliumhydrogensulfid unter verschiedenen Bedingungen. Die Ausgangsstoffe konnten unverändert zurückgewonnen werden.

Vom Phosphorthiobromid wurde eine im Vergleich zu Phosphorthiochlorid erhöhte Reaktionsbereitschaft gegenüber Schwefelwasserstoff erwartet. Jedoch fand auch in diesem Fall weder mit Schwefelwasserstoff in organischen Lösungsmitteln oder mit überschüssigem Schwefelwasserstoff im Bombenrohr, noch mit Natriumhydrogensulfid und Kaliumhydrogensulfid eine Thiolyse statt.

Setzte man den Reaktionsgemischen von Phosphorthionalogenid mit Schwefelwasserstoff Triäthylamin zu, dann wurde wohl eine Abspaltung von Halogen bewirkt, dabei entstanden jedoch P-N-Bindungen, die stabiler sind als die P-Cl - Bindungen. Zur Bildung einer neuen P-S - Bindung haben die Versuche nicht geführt.

Mit Kaliumäthylxanthogenat behandelt, blieb Phosphorthiochlorid in siedendem Äther unverändert. Erst nach längerem Erhitzen der beiden Komponenten ohne Lösungsmittel entstanden die Thiolyseprodukte Xanthogenthiophosphorsäuremonochlorid und Xanthogenthiophosphorsäuredichlorid, gelbe Öle von unangenehmem Geruch, die sich in organischen Lösungsmitteln lösen, in Alkohol Alkoholyse und in Wasser Zersetzung erleiden.

Phosphoroxychlorid spaltete beim Behandeln mit flüssigem Schwefelwasserstoff keinen Chlorwasserstoff ab, ebensowenig reagierte es mit ätherischer Schwefelwasserstofflösung. Kaliumhydrogensulfid, in Diäthyläther aufgeschlämmt, setzte sich dagegen mit Phosphoroxychlorid zu Kaliumtrithiophosphat und Chlorwasserstoff um.

Die Dichlorphosphorsäure und ihr Trimethylsilylester zeigten keine höhere Reaktionsbereitschaft gegenüber Schwefelwasserstoff und den Alkalihydrogensulfiden als Phosphorthiochlorid. Die Behandlung in ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff führte ebensowenig zur Thiolyse wie in Hexamethylsiloxan als Lösungsmittel bei höheren Temperaturen.

Mit Kaliumhydrogensulfid entstand nicht das erwartete Thidylseprodukt, sondern durch die Neutralisation der Säure das Kaliumsalz der Dichlorphosphorsäure. Dieses konnte auch nach längerem Behandeln mit überschüssigem Kaliumhydrogensulfid unverändert zurückgewonnen werden.

Bessere Ergebnisse hatten Versuche zur Thiolyse der Dichlorphosphorsäure mit dem reaktionsfähigeren Kaliumäthylxanthogenat: In Benzol als Lösungsmittel bildete sich das Kaliumsalz der Xanthogenmonochlorphosphorsäure. Das Thiolyseprodukt, eine

festen, gelblich gefärbte Substanz löst sich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, in Wasser zersetzt es sich unter Trübung.

Der Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester reagierte weder in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur noch in Hexamethylsiloxan bei höherer Temperatur mit Schwefelwasserstoff. Bei den Versuchen zur Thiolyse des Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylesters mit Kaliumhydrogensulfid sollte vermieden werden, dass - wie beim analogen Versuch mit der Dichlorphosphorsäure - das Kaliumsalz der Säure aus der Lösung ausfällt. Es stellte sich jedoch bei diesen Versuchen heraus, dass die Phosphor - Halogenbindung stabiler ist als die Phosphor - Esterbindung: Es entstand durch Verseifung des Esters mit Kaliumhydrogensulfid der Ester der Dichlorphosphorsäure. Mit Kaliumäthylxanthogenat behandelt, bildete der Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester ein gelbes Öl, das Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 enthält. Diese Substanz erwies sich als Zersetzungsprodukt des ursprünglich gebildeten Thiolyseprodukts.

Monochlorphosphorsäure reagierte, in Chloroform gelöst, nicht mit Äthylxanthogensäure. Erwärmte man die Lösung der beiden Komponenten, so trat schon bei der Siedetemperatur des Chloroforms der Zerfall der Dichlorphosphorsäure ein.

Ebenfalls zum Zerfall der Ausgangssubstanzen führten Versuche, die Monochlorphosphorsäure mit Aufschlammungen von Natriumäthylxanthogenat in Chloroform und mit Kalkumäthylxanthogenat in Schwefelkohlenstoff zu erwärmen.

Bei den Versuchen zur Thiolyse des Monochlorphosphorigsäureäthylenglykolesters in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydrogensulfid wurde die Ausgangssubstanz alkoholysiert. In einer Aufschlammung von Kaliumhydrogensulfid in Äther oder in Benzol wurde der Monochlorphosphorigsäureester nicht angegriffen. Ebenso wenig fand eine Umsetzung mit Natriumsulfid in Benzol statt. Dagegen reagierte der Monochlorphosphorigsäureäthylenglykolester mit Natriumtetrasulfid in alkoholischer Lösung. Es

entstand dabei ein Gemisch aus Mono- und Dithiophosphorigsäureäthylenglykolester. Das Produkt, eine klare, gelbe, ölige Flüssigkeit ist ein Zersetzungsprodukt des ursprünglich gebildeten Thiolyseprodukts.

In eine Aufschlammung von Kaliumäthylxanthogenat in Benzol gebracht, reagierte der Monochlorphosphorigsäureglykolester zu einem primären Thiolyseprodukt, das zum Thiodiphosphorigsäureester zerfiel. Das Zersetzungsprodukt, ein klares gelbes Öl, hat die Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSP}(\text{CH}_2\text{O})_2$.

Versuche, den Tetrathiophosphorsäuretrimethylsilylester darzustellen, hatten keinen Erfolg: Das als Ausgangssubstanz verwendete Silber-tetrathiophosphat reagierte weder mit Trimethylchlorsilan noch mit Trimethyljodsilan unter Bildung der gewünschten Verbindung.

E. Literaturverzeichnis

=====

- 1) M. SCHMIDT u. G. Talsky Diplomarb. G.Talsky, Inst.f.
anorg.Chem. Univ. München 1958
- 2) E. BAUDRIMONT Ann. chim. et phys. 2 5 (1864)
- 3) A. W. RALSTON J. Am. Chem. Soc. 50 261 (1928)
- 4) M. SCHMIDT u. K. RESCH Diplomarb. K.Resch, Inst.f.
anorg.Chem. Univers. München (1957)
- 5) O.S. WILLCOX J. Chem. Soc. 28 1031. (1906)
- 6) A.W. WURTZ Ann. chim. et Phys. 20 473 (1847)
- 7) W.P. BLOXAM J.Chem.Soc. 77 758 (1900)
- 8) A. SCHWARZE J. f. prakt. Chem. (2) 10 227 (1874)
- 9) W. PETERS Ber. 40 1479 (1907)
- 10) B.D. STEELE Z.f. physik. Chem. 55 129 (1906)
- 11) J. KETELAAR Rev. trav. chim. 71 1253 (1952)
- 12) M. RICHTER Ber. 49 1026 (1916)
- 13) W. AUTHENRIED u. O. HILDEBRAND Ber. 31 1094 (1898)
- 14) H. GRUNZE Ber. 92 850 (1959)
- 15) P. PISTSCHIMUKA Ber. 41 3854 (1908)
- 16) L. CARIUS Lieb. Ann. 119 289 (1861)
- 17) L. ROSNATI Gazz. Chim. Ital. 76 272 (1946)
- 18) O. FOSS Act. chim. Scandinavia 1 8 (1947)
- 19) T.W. MASTIN J.Am.Chem.Soc. 67 1662 (1945)
- 20) W. KOSKOSKI u. R. FOWLER J.Am.Chem. Soc. 64 850 (1942)
- 21) H.J. LUCAS J.Am.Chem.Soc. 72 5491 (1950)
- 22) M. SCHMIDT u. H. SCHMIDBAUER Diss.Inst. f. anorg.Chem.
Univ. München (1961)

Lebenslauf:

Am 16. Mai 1928 in Neustadt/Donau als Sohn des Steueramtmanns Gustav Hegner und dessen Ehefrau Mariele, geb. Schmid geboren.

Besuch der Volksschule in Neustadt/Donau von 1934 bis 1941, der Oberrealschule Ingolstadt von 1941 bis 1949. Reifeprüfung 1949.

Studium der Naturwissenschaften mit dem Hauptfach Chemie WS 1949/50 an der erweiterten Hochschule in Regensburg.

25. Mai 1955 Diplom-Chemiker-Vorprüfung in Regensburg.

24. Mai 1957 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Universität München.

Juli 1957 bis September 1958 Diplomarbeit mit dem Thema "Über das Verhalten von Phosphorhalogeniden gegenüber Schwefelwasserstoff" unter Anleitung von Priv. Doz.

Dr. Max Schmidt. Oktober 1958 bis April 1961 Durchführung der Doktorarbeit.

Günter Hegner

